

WIADOMOŚCI TECHNICZNO-ARTYLERYJSKIE

Nr. 18.

ZESZYT III — 1932 r.

TREŚĆ: Str.

SOMMAIRE: Pages.



U W A G A: Liczby, umieszczone nad tytułami poszczególnych artykułów w tekście, oznaczają symbole klasyfikacji dziesiętnej.

1990. DRUKARNIA GOSPODARCZA, WARSZAWA, WSPÓLNA 54, TEL. 8-84-12.

662.2

Dr. Inż. TADEUSZ URBAŃSKI.

Z BADAŃ NAD KRUSZNOŚCIĄ MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH.

Próby możliwie ścisłego zdefinjowania pojęcia „siły" materjałów wybuchowych sięgają czasów *Berthelot'a,* który też pierwszy dał podstawy teoretyczne współczesnej wiedzy o materjałach wybuchowych, posiłkując się zasadami termochemji [1]. Dążąc do matematycznego wyrażenia energji zawartej w materjale wybuchowym, czy też zdolności danego materjału wybuchowego do wykonania pracy, *Berthelot* wprowadza *„iloczyn charakterystyczny"* $Q \cdot v$, gdzie

Q — ciepło wybuchu,

v — objętość gazów, wydzielonych przy wybuchu.

Iloczyn charakterystyczny jest po dziś dzień użwany przez wielu autorów do teoretycznej oceny pracy, jaką może wykonać badany materjał wybuchowy [2].

Wielkość $Q \cdot v$ jest proporcjonalna do ciśnienia właściwego f (force) obliczanego z równania gazowego

$$f = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T$$

Nad wielkością f ma iloczyn charakterystyczny tę przewagę, że obydwie liczby Q i v — są oznaczane doświadczalnie, podczas gdy

---

[1]) *M. Berthelot.* Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie, str. 64, Paris (1883).

[2]) *H. Brunswig.* Explosivstoffe. Leipzig (1923); *Ph. Naoum.* Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe, Berlin (1924).

w wyraz *f* wchodzi trudna do ściślejszego obliczenia temperatura wybuchu — *T*.

Wielkość *f* została przyjęta przez „Commission des substances explosives" do teoretycznej oceny siły materjałów wybuchowych.

Dla oznaczenia maximum ciśnienia wytwarzanego przez materjał wybuchowy, lub maksymum pracy (l'effort maximum) *Berthelot* podaje wzór *Noble'a* i *Abel'a*[3])

$$p = \frac{f \cdot d}{1 - a \cdot d}, \text{ gdzie}$$

p — ciśnienie wytworzone przez materjał wybuchowy o gęstości *d*,
a — kowolum.

Ani w wyrażeniu $Q \cdot v$, ani w *f* lub *p*, *Berthelot* nie uwzględnia jednak tak ważnego czynnika, jakim jest czas trwania wybuchu.

Na znaczenie tego czynnika wskazuje *Hess*[4]), podając zarazem definicję pojęcia *„kruszność*[5]) *(Brisanz)*. Kruszność według *Hess'a* jest pracą wykonaną przez jednostkę wagową substancji wybuchowej w jednostkę czasu. Matematycznie kruszność według tego autora można wyrazić zapomocą ilorazu z charakterystycznego iloczynu *Berthelot'a*, a czasu trwania detonacji.

Mniej udatnie wprowadza *Bichel*[6]) czynnik czasu, dając jako miernik kruszności wyrażenie $\frac{m \cdot V^2}{2}$, gdzie

m — masa materjału wybuchowego,
V — prędkość detonacji w m/sek.

Według *L. Wöhler'a*[7]) kruszność jest wielkością trudną do zdefinjowania; odgrywają w niej rolę: gęstość, ciepło wybuchu, ilość gazów i prędkość detonacji, przyczem ten ostatni czynnik ma największe znaczenie.

---

[3]) *M. Berthelot.* Ibid. str. 62.

[4]) *Ph. Hess.* Mitt. Artill. Geniewesen *4*, 95 (1873)

[5]) Termin *„kruszność"*, jako odpowiednik niemieckiego *Brisanz*, był po raz pierwszy wprowadzony w słownictwo polskie przez inż. *Brzezowskiego* z Chorzowa i kilkakrotnie użyty przez autora pracy niniejszej w prasie fachowej.

[6]) *C. E. Bichel.* Glückauf *41*, 465 (1905).

[7]) *L. Wöhler.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *3*, 74 (1908). Z. angew. Chem. *24*, 2090 (1911).

Również *Taffanel* i *Dautriche*[8]) wskazują na trudność zdefinjowania kruszności. Jest ona według autorów ściśle związana z ciśnieniem wybuchowem, które znów jest funkcją prędkości detonacji, gęstości i kowolumu. Autorzy ci, jak również *L. Wöhler*, skłaniają się do uznania, że wielkość prędkości detonacji występuje tu pod postacią V^2.

Redl[9]) daje dla kruszności wzór matematyczny, w który wchodzą po raz pierwszy wielkości takie, jak gęstość ładunku, prędkość detonacji, objętość gazów, temperatura i t. d.:

$$B = \text{const.}\ d.V \sqrt{v.s\,\frac{1-x}{1-\alpha}.T}\ ,$$

gdzie:

B — kruszność,
d — gęstość ładunku,
s — ciężar właściwy,
$1 - x$ — liczba jednostek wagowych gazu, uwolnionych przy wybuchu z jednostki wagowej materjału wybuchowego w jednostkę czasu,
α — objętość właściwa stałej pozostałości po wybuchu,
T — temperatura (bezwzględna) wybuchu.

Wzór ten *Redl* wyprowadza z założenia, że kruszność jest proporcjonalna do ilości ruchu *(mV)* cząsteczek gazowych, wyzwolonych z jednostki powierzchni substancji wybuchowej w jednostkę czasu. Według *Cranz'a*[10]) wzór *Redl'a* odpowiada w dostatecznym stopniu danym praktycznym, mianowicie daje wielkości proporcjonalne do wydęcia w bloku *Trauzl'a*[11]).

Reasumując poglądy swych poprzedników *Kast*[12]) dochodzi do wniosku, że do oznaczenia kruszności potrzebna jest znajomość trzech czynników:

1-o ogólnej ilości energji potencjalnej,
2-o prędkości, z jaką potencjalna energja wyzwala się i przeistacza w energję kinetyczną,

---

8) *J. Taffanel i H. Dautriche.* Compt. rend. *155*, 1595 (1912).
9) *E. Redl.* Kriegstechn. Ztsch. *14*, 395 (1911).
10) *C. Cranz.* Lehrbuch d. Ballistik. II. 190 Berlin (1926).
11) Jak wiadomo, wydęcie w bloku *Trauzl'a* daje liczby najbardziej zbliżone do ciśnienia właściwego *f*.
12) *H. Kast.* Z. ges. Schiess—Sprengstoffw. *8*. 67 (1913); *15*. 172 (1920).

3-o „stopnia zgęszczenia" energji, proporcjonalnego do gęstości ładunku substancji wybuchowej.

Kruszność, którą *Kast* utożsamia z wydajnością pracy (Arbeitsleistung), wyrazić można według tego autora zapomocą wzoru:

$$B = \frac{E}{t} d,$$

gdzie:

E — energja, zawarta w materjale wybuchowym.

t — czas trwania wyzwalania energji, t. j. czas trwania detonacji.

Wielkość *E* jest według *Kast'a* równa *ciśnieniu właściwemu f.* Autor podaje dalej wzór w zmienionej nieco postaci:

$$B = E \cdot \frac{V}{l} \cdot d, \text{ gdzie}$$

l — długość ładunku wybuchowego.

Przy $l = 1$ otrzymujemy wzór, który służy do obliczenia wielkości *B*:

$$B = f \cdot V \cdot d \, .$$

Herlin[13]), rozpatrując wzór *Kast'a*, dochodzi do wniosku, że należałoby zmodyfikować go:

$$B = \frac{E}{t^k} \cdot d,$$

gdzie *k* — wielkość stała mniejsza od jedności.

Autor wychodzi z założenia, że zgodnie z doświadczeniami, przy zmniejszeniu czasu trwania wybuchu kruszność nie wzrasta w stosunku odwrotnie proporcjonalnym. Naprzykład, umieszczając spłonkę pośrodku ładunku wybuchowego, skracamy czas ten dwukrotnie, jednak nie zwiększamy wydajności materjału wybuchowego w tym samym stopniu.

Przekształcając ostatecznie wzór *Kast'a, Herlin* podaje:

$$B = E \cdot V^k \cdot d^{k+1}$$

Na podstawie danych doświadczalnych zakłada $k = \frac{1}{2}$, czyli

$$B = E \cdot V^{1/2} \cdot d^{3/2}.$$

Oryginalną próbę ujęcia kruszności na podstawie zastosowania teorji *Riemann'a* fal zgęszczenia i rozrzedzenia do działania materjałów wybuchowych przeprowadza *Rüdenberg*[14]) dając wzór:

---

[13]) *C. Herlin.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *8,* 448 (1913); *9,* 236 (1914). Również *L. Wöhler* i *Martin* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *12,* 1 (1917).

[14]) *Rüdenberg.* Artil. Monatsh. *1916',* 298.

$$J = \frac{2}{\gamma - 1} \cdot g \cdot \sum \cdot \rho_0' \cdot E,$$

gdzie:

γ — stosunek ciepła właściwego gazów $\frac{S_p}{S_v}$,

g — przyśpieszenie ciała wolnospadającego,

ρ'_0 — gęstość gazowych produktów wybuchu przy 0^0 i ciśnieniu atmosferycznem,

E — energja materjału wybuchowego zależna od ciepła wydzielonego przy wybuchu,

$\sum$ — stała obliczona według wzoru:

$$\sum = \frac{1 - \frac{\rho_0 \cdot a^2}{\rho'_0 \cdot g \cdot E}}{1 + \frac{2}{\gamma - 1} \cdot \frac{\rho_0 \cdot a^2}{\rho'_0 \cdot g \cdot E}}$$

gdzie:

a — prędkość głosu w powietrzu,

ρ_0 — gęstość powietrza.

Wreszcie *R. Becker* [15]) podaje, że miarą kruszności jest wzrost ciśnienia wybucohwego, bez podawania zresztą ściślejszej definicji.

Zagadnienie, jak oznaczyć kruszność w drodze bezpośredniego pomiaru, było rozważane równie dawno, jak i definicja samego pojęcia kruszności.

Hess [16]) podaje pierwszy metodę doświadczalnego oznaczenia kruszności, stosując do tego celu t. zw. wahadło balistyczne. Przyrząd ten stał się niewątpliwie pierwowzorem wahadła, używanego w Stanach Zjednoczonych Ameryki Półn. [17]) do badania górniczych materjałów wybuchowych, oraz odmian tego aparatu, stosowanych w Anglji [18]), a dawniej i we Francji [19]).

W dalszym rozwoju swych poglądów *Hess* [20]) podaje inną metodę oznaczania kruszności — przez określenie zgniotu dwóch cylin-

---

15) *R. Becker.* Z. techn. Physik. *2.* 393 (1921). Z. Elektrochem. *23*, 48 (1917).

16) *Ph. Hess.* Mitt. Artill. Geniewesen. *4*, 109 (1873); *10*. 139 (1879).

17) *A. E. Comey* i *F. B. Holmes.* Z. ges. Schiess—Sprengstoffw. *8*, 265 (1913) *C. Hall* i *S. B. Howell.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *9*, 256 (1914).

18) Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *9*, 7 (1914).

19) *R. Pique.* La poudre noire et le Service des Poudres. 96. Paris (1927).

20) *Ph. Hess.* Mitt. Artill. Geniewesen. *10*. 139 (1879).

drów ołowianych, spowodowanego detonacją spoczywającego na nich materjału wybuchowego.

Kast posiłkuje się przyrządem, opartym na tej samej zasadzie, wykorzystywając aparat, wprowadzony w Niemczech w końcu zeszłego stulecia i stosowany przez fabryki wojskowe tego kraju[21]). Zasada polega na oznaczaniu zgniotu kreszera miedzianego pod wpływem ciśnienia, powstającego przy detonacji materjału wybuchowego.

Badania *Kast'a*[22]) wykazały, że ilość materjału wybuchowego, użytego w doświadczeniu, a stąd wysokość ładunku, ma do pewnej tylko granicy wpływ na wielkość zgniotu kreszera. Istnieje mianowicie pewna maksymalna wysokość, której przekroczenie nie powiększa zgniotu kreszera. Stąd wprowadza autor pewną modyfikację w dotychczasowem wykonaniu doświadczenia, biorąc zamiast 10 g. materjału wybuchowego ładunki, posiadające możliwie dużą wysokość, mianowicie taką, przy której spłonka, umieszczona w górnej części ładunku, nie wywiera wpływu na wielkość zgniotu kreszera. W ten sposób *Kast* usuwa pewne czynniki przypadkowe, pochodzące od małych różnic w osadzeniu spłonki, oznaczając maksymalny zgniot otrzymany dla ładunku materjału wybuchowego średnicy 21 mm.

Porównywając[23]) szereg wartości *B* dla różnych materjałów wybuchowych z uzyskanemi tym sposobem wielkościami zgniotu kreszerów, *Kast* znajduje analogję między obu szeregami liczb. Zaznacza on przytem, że jest daleki od myśli aby twierdzić, że wielkość zgniotu kreszerów jest proporcjonalna do wielkości *B*.

Meyer[24]) porównywa dwie metody oznaczania kruszności: według *Hess'a* i według *Kast'a* (tę ostatnię bierze autor w nieco zmienionej postaci — stosuje średnicę ładunków 40 mm., chcąc zachować w obu metodach jednakowe warunki). Liczby uzyskane tą drogą porównywa dalej z obliczeniem kruszności według *Kast'a* i według *Rüdenberg'a*, dochodząc do wniosku, że metoda *Hess'a i Kast'a* daje liczby praktycznie wartościowe tylko dla materjałów wybuchowych o zbliżonych własnościach. Przy ocenie materjałów wybuchowych, różniących się między sobą znacznie, otrzymujemy liczby wybitnie odchylające się od danych praktycznych.

---

[21]) *H. Kast.* Spreng—u. Zündstoffe. Post's Chemisch technische Analyse, II 1031, Braunschweig 1908.
[22]) *H. Kast.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *8*, 67 (1913).
[23]) *H. Kast.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *15*, 183 (1920).
[24]) *K. F. Meyer.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *24*, 6 (1929).

Wydęcie w bloku *Trauzl'a*, dawniej podawane jako miara kruszności, przy późniejszych doświadszeniach zostało uznane za wielkość, charakteryzującą w pierwszym rzędzie ciśnienie wybuchowe. Czynniki bowiem takie jak gęstość ładunku i prędkość detonacji, mające ogromny wpływ na kruszność, w znacznie mniejszym stopniu wpływają na wielkość wydęcia.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Celem pracy niniejszej było wyjaśnienie, jaka zależność istnieje między własnościami pewnych materjałów wybuchowych, a zgniotem kreszerów, oznaczonym zapomocą przyrządu, którym posługiwał się *Kast*, lecz pod postacią nieco zmodyfikowaną.

Modyfikacja polegała przedewszystkiem na pominięciu płytek ołowianych, zabezpieczających podstawę, na której spoczywa ładunek wybuchowy, od bezpośredniego działania niszczącego detonacji. Poza tem sam aparat różnił się wymiarami od podanego przez *Kast'a*.

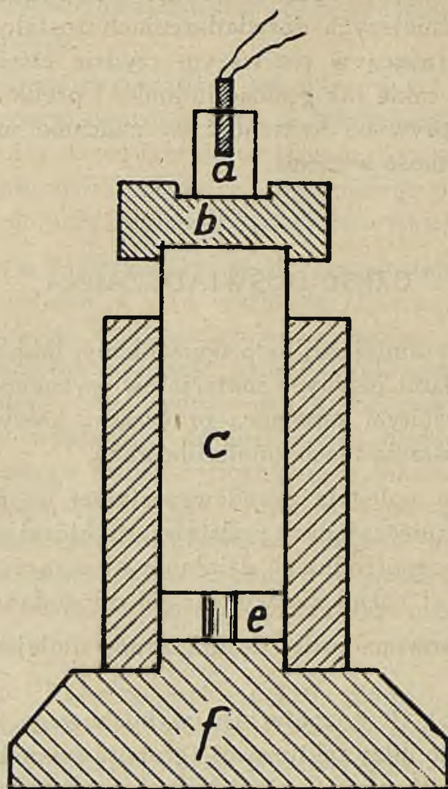
Metoda stosowana przez autora pracy niniejszej była następująca:

Ładunek *(a)* 10 g. materjału wybuchowego (rys. 1) zaprasowywano ręcznie do gilzy tekturowej (grubość ścianek ok. 1 mm) średnicy wewnętrznej 21 mm. Gęstość ładunku wynosiła przeważnie 1,15. Ładunek zaopatrywano w spłonkę (zwykle Nr. 8). W poszczególnych badaniach dążono do tego, aby wysokość ładunku i głębokość osadzenia w nim spłonki była zawsze jednakowa. Ładunek spoczywał na podstawie ze stali niklowej *(b)*, grubości 20 mm, ważącej 320 g., ta znów na stalowym stemplu *(c)* średnicy 40 mm., wagi 860 g. Stempel poruszał się swobodnie wzdłuż wydrążonego cylindra stalowego i opierał się o centrycznie osadzony kreszer *(e)*, ten znów spoczywał na podstawie stalowej *(f)*.

W większości doświadczeń używane były kreszery 7 x 10,5 mm.

Zgniot kreszera — *s* — oznaczano z dokładnością do 0,005 mm.

Chcąc otrzymać wielkość zgniotu wywołanego detonacją *samego* materjału wybuchowego, wprowadzano poprawkę — *p* — na spłonkę. Poprawka była oznaczona drogą określenia zgniotu kreszera, spowodowanego detonacją samej spłonki, umieszczonej w „ślepym" ładunku,



Rys. 1.

złożonym z gilzy, wypełnionej piaskiem lub też pustej. Sposób osadzenia spłonki był oczywiście ten sam, co i w doświadczeniach.

Zgniot wywołany detonacją materjału wybuchowego s_p wynosił więc:

$$s_p = s - p,$$

przyczem $p = 0{,}160$ mm (przeciętna z 20 oznaczeń).

Zbadano tą drogą kilkanaście materjałów wybuchowych, przeważnie amonosaletrzanych, których skład i obliczone stałe fizyczne podaje tablica I; poza tem zbadano trotyl, przyjęty za materjał wybuchowy wzorcowy.

Tablica I.

Materjał wybuchowy	Składniki: NH_4NO_3	$KClO_4$	Nitrogliceryna	Nitrogliceryna żelatynowana	Trójnitrotoluen	Dwunitrotoluen	Mączka drzewna	Węgiel drzewny	NaCl	Stałe fizyczne: Ciepło wyb. Kal	Temp. wybuchu °C.	Objętość gaz. L	Ciśnienie właść. t
Bradytpowietrzny B	64	10	—	—	10	—	—	2	14	725	1960	750	6215
" C	64,7	—	—	4	8	—	1,3	2	20	785	1990	750	6420
" Cn	64,7	—	4	—	8	—	1,3	2	20	785	1990	750	6420
" F	77,5	4	—	4	4	—	1,5	—	9	545	1545	875	6005
" Fn	77,5	4	4	—	4	—	1,5	—	9	545	1545	875	6005
Amonit 1	80	—	—	4	14	—	2	—	—	965	2165	950	8775
" 2	80	—	—	—	18	—	2	—	—	1010	2230	940	8920
" 4	77	5	—	—	16	—	2	—	—	925	2145	915	8380
" 4 d	77	5	—	—	8	8	2	—	—	1005	2205	915	8580
D I	85	—	—	—	—	15	—	—	—	965	2140	955	8740
D II	92	—	—	—	—	8	—	—	—	680	1705	990	7175

Wyniki doświadczeń zestawione są na tablicy II. Zestawienie podaje zgniot kreszera s_p oraz prędkość detonacji, znalezioną dla tejże samej gęstości przy średnicy ładunków 30 mm. w tekturowej gilzie.

Jak widać z odchyleń $\triangle$, oznaczenie wielkości s_p tą drogą daje liczby, różniące się od przeciętnej o 15 — 35%. Dokładność więc pomiaru jest bardzo mała i wyniki pewne można otrzymać tylko przez wykonanie większej liczby doświadczeń. Na wynik wpływają np. czynniki atmosferyczne, minimalne odchylenia w obsadzeniu spłonki, zaprasowaniu badanej substancji i t. p. W praktyce można zmniejszyć błąd pomiaru przez równoległe przeprowadzenie doświadczeń nad materjałem wybuchowym wzorcowym (np. trotylem).

Zestawienie na tablicy II daje również próbę ujęcia zależności między zgniotem kreszera, a prędkością detonacji. Na podstawie uzyskanych liczb możemy zależność tę wyrazić zapomocą wzoru:

$$V^n = K \,.\, s_p \quad \text{gdzie:}$$

K = stała równa w przybliżeniu 24,9,

n = stała równa w przybliżeniu 0,5.

Zależność ta nie uwzględnia wprawdzie wpływu gęstości ładunku d na zgniot; wywołane to jest tą okolicznością, że d była we wszystkich doświadczeniach jednakowa. Również wielkości f badanych materjałów wybuchowych różnią się między sobą nieznacznie, co powoduje brak kryterjum do oceny wpływu ciśnienia właściwego na zgniot. W każdym bądź razie wprowadzony powyżej wzór zdaje się potwierdzać wywody *Herlin'a* przytoczone poprzednio.

Niezależnie do tego możemy wzór ten zużytkować do przybliżonego oznaczenia prędkości detonacji w tych przypadkach, gdy mała ilość materjału wybuchowego nie pozwala na określenie jej sposobem *Dautriche'a* lub chronografem iskrowym *Mettegang'a*, albo wreszcie nie rozporządzamy chronografem kondensatorowym (metoda *Wagstaff'a*[25]) — *Jones'a*[26]).

---

[25]) *J. E. P. Wagstaff*. Proc. Roy. Soc. (*A*), *105*, 282 (1924).

[26]) *E. Jones*. Safety in Mines Research Board. Nr. 22 (1926).

Tablica II.

Materjał wybuchowy	Gęstość d.	Zgniot kreszerów				Prędkość detonacji		Kruszność B według:			
		s mm	Odchylenia $\pm \triangle$	sp m/m	Liczba oznaczeń	V m/sek.	Liczba oznaczeń	Kast'a f. d. V	Herlin'a f. $d^{3/2}$. $V^{1/2}$	$V^{1/2}$	$K = \frac{V^{1/2}}{sp}$
Trójnitrotoluen . .	1,10	3,015	+ 0,785 — 0,715	2,855	200	5150	4	45.775.000	666.700	71,75	25,13
Bradyt pow. B . .	1,15	2,420	+ 0,820 — 0,880	2,260	320	3085	4	22.050.000	424.600	55,55	24,58
Bradyt pow. C . .	1,15	2,180	+ 0,720 — 0,505	2,020	100	2680	7	19.785.000	408.600	51,75	25,62
Bradyt pow. Cn. .	1,15	2,565	+ 0,445 — 0,610	2,405	25	3560	4	26.285.000	471.000	59,65	24,80
Bradyt pow F. . .	1,15	2,155	+ 0,540 — 0,645	1,995	50	2545	7	17.575.000	372.600	50,45	25,29
Bradyt pow. Fn. .	1,15	2,345	+ 0,610 — 0,585	2,185	30	2825	4	19.510.000	392.500	53,15	24,32
Amonit 2	1,15	2,625	+ 0,920 — 0,570	2,465	100	3680	2	37.750.000	665.400	60,65	24,60
Amonit 4	1,15	2,575	+ 0,325 — 0,375	2,415	30	3545	2	34.165.000	613.800	59,55	24,66
									przeciętnie		24,88

Możliwość tę jednakże należy ograniczyć. Zależność była wprowadzona w zastosowaniu dla trotylu i mieszanek amonosaletrzanych, t. j. materjałów wybuchowych, zbliżonych do siebie pod względem własności i posiadających prędkość detonacji zamkniętą w granicach 2500—5000 m/sek., przy zachowaniu gęstości ładunku w granicach 1,10—1,15.

Jak wykazały dalsze doświadczenia, w przypadku mieszanek chloranowych i nadchloranowych, wzór nie nadaje się do użycia. Możliwe, że różnica wywołana jest tutaj różnicą gęstości, która w obu tych rodzajach mieszanek jest bardzo wysoka.

Przykłady oznaczenia prędkości detonacji zapomocą wzoru:

$$V^{0,5} = 24,9 \cdot s_p$$

podaje tablica III.

Tablica III.

	Zgniot kreszerów					Prędkość detonacji	
	Gęstość	s mm	Odchylenia	s_p mm	Liczba oznaczeń	Obliczona $V = (24,9 \cdot s_p)^2$	Znaleziona bezpośrednio
Amonit 1	1,15	2,720	+ 0,415 — 0,245	2,560	4	4055	3700
Amonit 4d	1,15	2,350	+ 0,340 — 0,345	2,190	10	2970	2670
D I . .	1,15	2,150	+ 0,365 — 0,275	1,990	6	2450	2400
D II . .	1,15	2,050	+ 0,345 — 0,500	1,890	6	2215	2150

Jak widać z wyników, metoda daje raczej tylko pojęcie, jakiego rzędu jest wielkość *V*; nie może ona dać wartości zupełnie dokładnych.

STRESZCZENIE.

1) Zebrano definicje oraz wyrazy matematyczne kruszności materjałów wybuchowych w interpretacji różnych autorów.

2) Wykonano doświadczenia nad szeregiem materjałów amonosaletrzanych i trotylem w aparacie, który według *Kast'a* służy do ozna-

czenia kruszności. Doświadczenia były wykonane w sposób nieco odmienny niż podaje *Kast'* a mianowicie:

zastosowano aparat o większych wymiarach,

pominięto płytki ołowiane, zabezpieczające aparat od bezpośredniego działania detonacji,

zastosowano ładunki 10 g. materjału wybuchowego w gilzie tekturowej,

wprowadzono poprawki na spłonkę.

3) Zauważono, że w zastosowaniu do materjałów wybuchowych badanego typu, przy prędkościach detonacji, leżących w granicach 2500—5000 m/sek., przy zachowaniu mniej więcej stałej gęstości w granicach 1,10—1,15, istnieje zależność:

$$V^n = K \cdot s_p \ .$$

gdzie:

V — prędkość detonacji w m/sek.,

s_p — zgniot kreszerów 7 x 10,5 w mm. z poprawką na spłonkę,

K i n — stałe, przyczem $K \cong 24{,}9$

$n \cong 0{,}5$.

Wzór powyższy może służyć do przybliżonego oznaczenia prędkości detonacji materjałów wybuchowych badanego przez autora typu.

ETUDE SUR LA BRISANCE DES EXPLOSIFS.

En se servant d'un appareil qui d'après *Kast* peut servir à la détermination de la brisance des explosifs, l'auteur a executé un grand nombre d'essais sur l'écrasement des crushers par la détonation des quelques explosifs à base de nitrate d'ammonium.

L'auteur a essayé de trouver le rapport entre l'écrasement des crushers et de la vitesse de detonation des explosifs. Dans les conditions d'éxperience et pour des explosifs du type essayé on trouve le rapport:

$$V^n = K \cdot s_p \ , \text{ ou}$$

V signiefie la vitesse de detonation en m/sec.,

s_p — l'écrasement des crushers 7 x 10,5 mm, corrigé pour l'amorce,

K et n — des constantes ($K \cong 24{,}9$; $n \cong 0{,}5$) .

662.2

Dr. Inż. TADEUSZ URBAŃSKI
i Inż. JERZY ZACHAREWICZ.

BADANIA NAD WŁASNOŚCIAMI WYBUCHOWEMI IZONITROAMIN.

Cz. I.

SOLE METYLENODWUIZONITROAMINY.

WSTĘP OGÓLNY.

Rozdział chemji dotyczący izonitroamin — związków otrzymywanych działaniem tlenku azotu na pewne substancje organiczne należy do działów względnie jeszcze mało zbadanych.

Wprawdzie obszerne prace Traube'go i Hantzsch'a, zacytowane niżej, rzucają światło na sposób otrzymywania oraz budowę izonitroamin, jednak cały szereg tych substancyj pozostał jeszcze do dziś niezbadany.

W szczególności nieznane są zupełnie własności wybuchowe tych połączeń, mimo że są one zupełnie wyraźnie zaznaczone.

Dokładne poznanie tej nowej grupy materjałów wybuchowych stanowi przedmiot rozpoczętych w Zakładzie Technologji Materjałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej obszerniejszych badań, których cykl otwiera praca niniejsza.

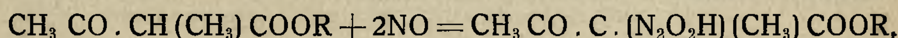
Badania dokonane przez *W. Traube'go* [1]) nad syntezą związków zawierających azot przez działanie tlenku azotu w obecności alkoho-

---

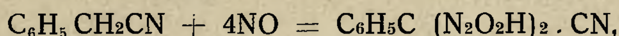
1) *W. Traube.* An. *300*, 81 (1898).

lanu alkalicznego wykazały, że reakcji tej podlegają prawie wszystkie związki, które działaniem HNO_2 przechodzą w izonitrozowe połączenia. Do nich należą substancje takie, jak: ester acetylooctowy, malonowy i ich pochodne jednoalkilowe, ester acetylobursztynowy, nitrozwiązki alifatyczne, ketony, które obok grupy karbonylowej zawierają grupę CH, CH_2 lub CH_3, dwuketony, estry kwasu fenylooctowego, benzoylooctowego, cjanek benzylu, rezorcyna, floroglucyna, menton, karwon i t. d.

Reakcja przebiega w sposób widoczny z nast. przykładów.



$$CH_3CO.CH(CH_3)COOR + 2NO = CH_3CO.C.(N_2O_2H)(CH_3)COOR,$$



$$C_6H_5CH_2CN + 4NO = C_6H_5C(N_2O_2H)_2.CN,$$

czyli mamy do czynienia z przyłączeniem cząsteczek NO i utworzeniem grupy (lub grup) — N_2O_2H, która jako izomeryczna do grupy nitroaminowej otrzymała nazwę *izonitroaminowej*.

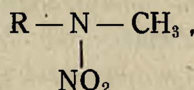
Jeżeli tworzą się dwie takie grupy, to przyłączają się one do wspólnego atomu węgla.

Grupa izonitroaminowa posiada wybitnie kwaśny charakter, dzięki czemu przy reakcji, przebiegającej zawsze w alkalicznem środowisku, otrzymujemy odpowiednie sole.

Nad wyjaśnieniem budowy grupy N_2O_2H pracował *Hantzsch* [2]), który też dzieli związki o wzorze $R.N_2O_2H$ na kilka odmian. Podstawiając wodór grupy N_2O_2H metylem otrzymuje on etery bądź o znanej już poprzednio budowie, bądź też o budowie jeszcze nieznanej.

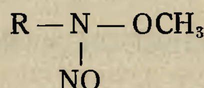
Do pierwszych zalicza:

1-o nitroaminy pierwszorzędowe



$R—N(NO_2)—CH_3$,

2-o nitrozohydroksylaminy



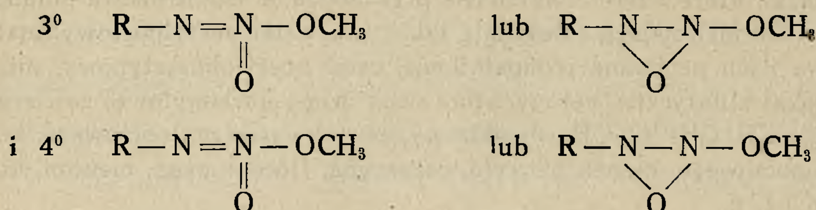
$R—N(NO)—OCH_3$

Obydwie te odmiany związków reagują tautometrycznie.

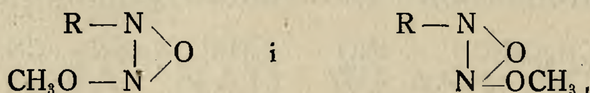
---

[2]) *A. Hantzsch.* Ber. *31*, 177 (1898).

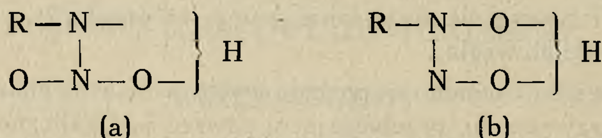
Do drugich zalicza *Hantzsch* izonitroaminy w dwóch postaciach:



Różnica w budowie obu postaci (3) i (4) polega według autora raczej na różnicy w budowie przestrzennej:



Według *Hantzsch'a* jest rzeczą pewną, że ruchliwy atom wodoru przy nitroaminach związany może być z azotem lub tlenem (a), przy izonitroaminach jest zawsze związany z tlenem (b).

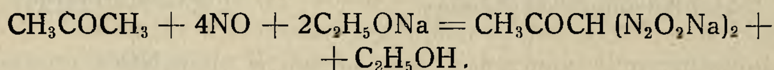


Zgodnie z danemi literatury, która podaje, że pewne izonitroaminy, lub ich sole i etery wybuchają przy ogrzaniu, należy się spodziewać, że obecność grupy — N_2O_2H charakteryzuje (podobnie jak obecność grupy — NO_2) substancje wybuchowe.

Własności wybuchowe izonitroamin nie były jednak dotychczas poznane. Zbadanie pod tym względem jednej z najprostszych izonitroamin — *metylenodwuizonitroaminy* — było celem pracy niniejszej.

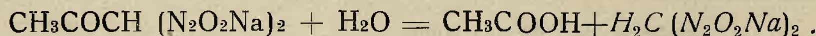
Związek ten *W. Traube* otrzymał działaniem tlenku azotu na aceton w obecności alkoholanu sodu.

Reakcja przebiega według wzoru:



$$CH_3COCH_3 + 4NO + 2C_2H_5ONa = CH_3COCH\,(N_2O_2Na)_2 + C_2H_5OH.$$

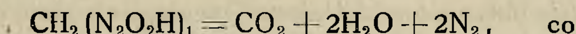
Otrzymana sól sodowa odszczepia grupę acetylową w obecności wody z utworzeniem soli sodowej metylenodwuizonitroaminy:



$$CH_3COCH\,(N_2O_2Na)_2 + H_2O = CH_3COOH + H_2C\,(N_2O_2Na)_2\,.$$

W. Traube zaobserwował, że sól ta, jak również inne sole (NH_4, K, Ag, Ba, Pb, Cu) wybucha przy silnem ogrzaniu.

Pod względem wybuchowym metyleno-dwunitroamina zapowiadała się jako substancja bardzo interesująca, gdyż według teoretycznego równania rozkładu tworzyć może wyłącznie produkty całkowitego utlenienia węgla i wodoru bez nadmiaru tlenu:



$$CH_2(N_2O_2H)_1 = CO_2 + 2H_2O + 2N_2,$$ co

charakteryzuje materjały wybuchowe wyjątkowo silne (dwuazotan glikolu etylenowego, trójazotan nitroizobutylogliceryny).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Synteza soli sodowej metylenodwuizonitroaminy była dokonana w ten sposób, że na roztwór acetonu w alkoholowym NaOH, wziętym w ilości obliczonej, działano tlenkiem azotu otrzymanym z aparatu *Kippa* załadowanego metaliczną miedzią i kwasem azotowym, rozcieńczonym do gęstości 1,2.

Kolba, w której zachodziła reakcja, była potrząsana mechanicznie, dzięki czemu osiągano lepsze warunki reakcji cieczy z gazem. Od czasu do czasu otwierano kran zamykający wylotową rurkę w kolbie, aby usunąć N_2O stanowiący stałe zanieczyszczenie NO otrzymanego w sposób podany wyżej.

Po upływie kilkunastu godzin, pochłonienie NO staje się coraz słabsze. Utworzony osad oddzielano, poczem rozpuszczano w wodzie i zakwaszano 80%-owym kwasem octowym. Przez dodanie alkoholu wytrącano z tego roztworu bezbarwną (w czystym stanie) krystaliczną sól sodową metylenodwuizonitroaminy.

Sól ta była użyta do dalszych doświadczeń oraz do przyrządzenia soli innych metali.

Wszystkie sole, które były zbadane poza sodową, a więc sól Ba, Fe, Cu, Cd, Pb, jako nierozpuszczalne w wodzie otrzymano z wodnego roztworu soli sodowej przez podwójną wymianę.

Zgodnie z danemi literatury[3]) większość tych soli zawiera wodę krystalizacyjną. Tak więc *W. Traube* podaje, że

[3]) *W. Traube* loc. cit.

sól sodowa krystalizuje z jedną cząsteczką H_2O,

sól barowa krystalizuje z $3H_2O$, przyczem łatwo przechodzi w dwuwodną, .

sól ołowiawa jest bezwodna.

Sól kadmowa, według *Mac Donald'a i Masson'a* [4]) krystalizuje z dwiema cząsteczkami wody.

Oczywiście obecność wody krystalizacyjnej utrudnia porównanie własności wybuchowych poszczególnych soli. Próba usunięcia wody przez suszenie, celem porównania soli bezwodnych, nie dała dobrych wyników, ponieważ niektóre sole ulegają rozkładowi w czasie suszenia nawet w temp. 50^0 w próżni (np. sól Hg).

Wobec tego porównywano dalej sole uwodnione; ze względu jednak na zmienną zawartość wody w pewnych solach (sól Ba), poddano je uprzedniej analizie, celem ścisłego oznaczenia równoważnych ilości soli użytych do doświadczeń.

Wyniki analizy potwierdziły dane literatury.

Sól sodowa wykazała zawartość:

27,94% N [5]), co odpowiada soli jednowodnej:

28,29% N (z obliczenia).

Sól barowa:

Świeżo przyrządzona dała 17,22% N, co odpowiada soli trójwodnej — 17,27% N (z obliczenia).

Przy przechowywaniu w eksikatorze sól Ba przechodzi w dwuwodną.

Sól żelazowa wykazuje obecność:

5,81% C, 26,66% N, co odpowiada soli dwuwodnej:

5,79% C, 27,03% N (z obliczenia).

Sól miedziowa dała skład następujący:

5,56% C, 26,09% N, t. j. skład soli jednowodnej:

5,57% C, 25,98% N (z obliczenia).

Sól kadmowa odpowiada, zgodnie z danemi literatury, soli jedno-

---

4) *Mac Donald* i *Masson* J. Chem. Soc. *65*, 947 (1894).

5) Oznaczenie metalu w solach wybuchowych połączone jest z pewnemi trudnościami i nie zawsze jest dokładne. Dlatego też uważaliśmy zawartość azotu za najbardziej miarodajną przy określaniu stopnia uwodnienia badanych soli. Zawartość metali zgadza się zresztą ze znalezionemi wzorami.

wodnej, wykazując zawartość azotu 20,87%; według obliczenia teoretycznego — 21,19%.

Sól ołowiawa jest solą bezwodną, co też widać z oznaczeń: 3,55% C, 16,42% N,
(z obliczenia: 3,52% C, 16,42% N).

Wrażliwość soli na uderzenie badano na kafarku konstrukcji *Kast'a* ciężarem 5-cio kilogramowym.

Na tablicy I podane są wyniki doświadczeń z uwzględnieniem dwóch wysokości:

A) największej, przy której na sześć uderzeń ani jedno nie powoduje wybuchu,

B) najmniejszej, przy której na sześć uderzeń wszystkie dają wybuch.

Tablica I.

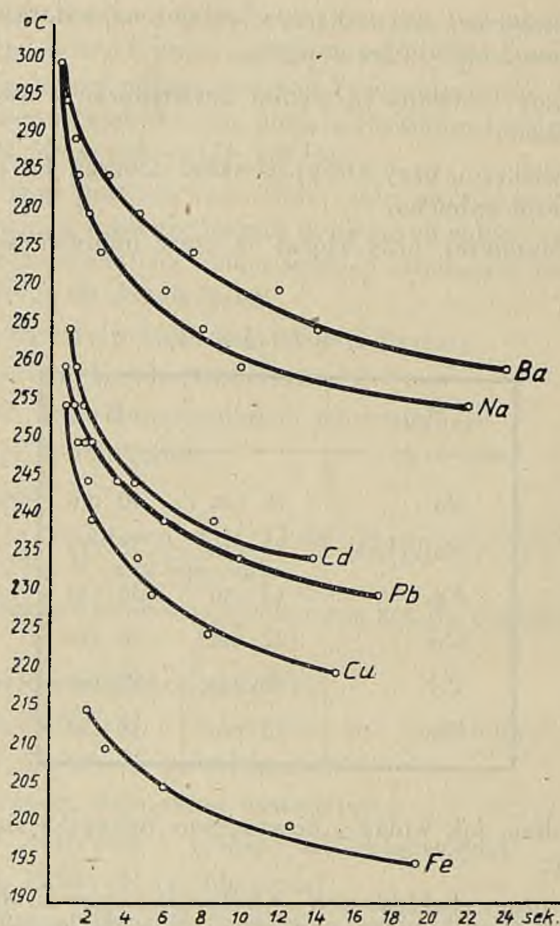
Sól	A	B
Na	18 cm	40 cm
Ba($2H_2O$)	21 cm	38 cm
Fe	13 cm	36 cm
Cu	22 cm	48 cm
Cd	26 cm	55 cm
Pb	13 cm	39 cm

Sól kadmu, jak widać z powyższego, odznacza się najmniejszą wrażliwością.

Temperatury rozkładu soli — były oznaczane na bloku *Maquenne'a* w ten sposób, że na blok rozgrzany do określonej temperatury rzucano szczyptę (ok. 0,05 g.) substancji i oznaczano czas, jaki upływa od chwili zetknięcia się jej z ogrzaną powierzchnią do chwili wybuchu.

Wyniki doświadczenia podaje tablica II oraz wykres (Rys. 1).

Sól żelazowa jest więc najmniej wytrzymała na ogrzewanie. Sole Cu, Pb i Cd tworzą grupę przejściową do najbardziej wytrzymałych soli — Na i Ba.


°C
300
295
290
285
280
275
270
265
260
255
250
245
240
235
230
225
220
215
210
205
200
195
190
Ba
Na
Cd
Pb
Cu
Fe
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 sek.

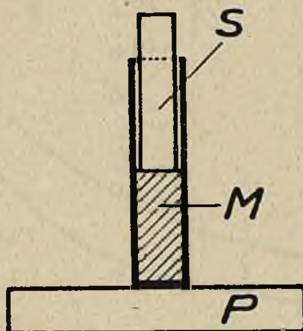
Rys. 1.

Tablica II.

Temperat.	Czas w sekundach dla soli					
	Na	Ba	Fe	Cu	Cd	Pb
195			19,2			
200			12,6			
205			6,0			
210			3,0			
225			2,0			
220				15,0		
225				8,2		
230				5,4		17,4
235				4,6	13,8	9,0
240				2,2	8,6	6,0
245				2,0	4,4	2,8
250				1,5	2,2	1,8
255	22,0			1,0	1,8	1,2
260	10,0	24,0		0,8	1.4	0,8
265	8,0	14,0			1,0	
270	6,0	12,0				
275	2,5	7.4				
280	2,0	4,6				
285	1,4	3,0				
290	1,2	1,2				
295	0,8	0,8				
300	0,6	0,5				

Przebicie płytek ołowianych.

W próbie tej (Rys. 2) umieszczono gilzę mosiężną z zaprasowaną w niej substancją wybuchową *(M)* prostopadle do płytki ołowianej, kwadratowej (50 x 50 mm) grubości 4 mm *(P)*. Ponieważ *żadna z badanych soli nie wybucha od bezpośredniego działania płomienia lontu Bickford'a,* doprowadzano je do detonacji spłonką Nr. 3 *(S)*.



Rys. 2.



Na



Ba



Fe



Cu



Cd



Pb

Rys. 3.

Wobec tego, że czynnikiem wybuchowym w badanych solach jest reszta kwasowa, której udział charakteryzuje zawartość procentowa azotu w danym związku, porównano przedewszystkiem ładunki równoważne, t. j. zawierające jednakową ilość azotu.

Liczby charakteryzujące poszczególne ładunki widać z tablicy III.

T a b l i c a III.

Sól	Ładunek g	Wysokość warstwy substancji w mm	Gęstość ładowania
Na	1,20	23	1,74
Ba	1,94	37	1,73
Fe	1,26	24	1,75
Cu	1,28	24	1,78
Cd	1,60	30	1,76
Pb	2,04	38	1,77

Wygląd płytek po doświadczeniu przedstawia rys. 3.

Oczywiście różne wysokości ładunków nie pozwalają na ściślejsze porównanie poszczególnych soli. Im wyższe są warstwy, tem mniej oddziaływają, jak wiadomo, na płytkę. Możemy jednak wyprowadzić wniosek, że sól sodowa, równie jak żelazowa, wykazuje najsilniejsze własności kruszące. Własności te w przypadku soli miedziowej, kadmowej, ołowiawej i barowej są słabsze.

Prędkość detonacji.

Określono prędkość detonacji soli Na i Pb w rurach ołowianych średnicy wewnętrznej 17 mm., zewnętrznej 21 mm., przy użyciu spłonki Nr. 8.

Dla soli sodowej znaleziono przy gęstości ładunku 1,06 — 3320 m/sek.,

dla soli ołowiawej, przy gęstości 2,0 — 2590 m/sek.,

Wynik ten potwierdza obserwację poczynioną przy badaniu na płytkach ołowianych, że sól sodowa jest bradziej krusząca niż sól ołowiawa.

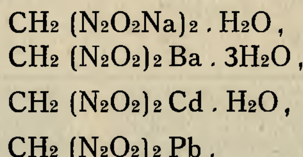
Wydęcie w bloku Trauzla przy użyciu 10 g. substancji ze spłonką Nr. 8 dało w przypadku soli sodowej 175 cm^3 (netto).

Pikrynian sodu zbadany dla porównania dał wydęcie 165 cm^3.

Porównanie obu liczb przy uwzględnieniu dużej ilości metalu w soli metylenodwuizonitroaminy (22,83%) i względnie małej w pikrynianie sodu (9,16%) dowodzi o wielkiej sile wybuchowej metylenodwuizonitroaminy przewyższającej siłę kwasu pikrynowego, co możemy wytłumaczyć przedewszystkiem możliwością całkowitego utlenienia zawartego w niej węgla i wodoru na CO_2 i H_2O.

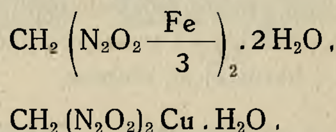
STRESZCZENIE.

1) Wykonano syntezę szeregu soli metylenodwuizonitroaminy, przyczem drogą analizy elementarnej potwierdzono spostrzeżenia dotychczasowe, że mają one skład następujący:



$$CH_2\,(N_2O_2Na)_2\,.\,H_2O\,,$$
$$CH_2\,(N_2O_2)_2\,Ba\,.\,3H_2O\,,$$
$$CH_2\,(N_2O_2)_2\,Cd\,.\,H_2O\,,$$
$$CH_2\,(N_2O_2)_2\,Pb\,.$$

Poza tem dla soli żelazowej i miedziowej znaleziono zapomocą analizy elementarnej wzory:



$$CH_2\left(N_2O_2\frac{Fe}{3}\right)_2.\,2\,H_2O\,,$$
$$CH_2\,(N_2O_2)_2\,Cu\,.\,H_2O\,.$$

2) Oznaczono wrażliwość soli na bodźce inicjujące takie, jak uderzenie, ogrzewanie.

3) Oznaczono własności kruszące soli na płytkach ołowianych, poza tem zbadano prędkość detonacji soli sodowej i ołowiawej, wydęcie w bloku Trauzla przy detonacji soli sodowej.

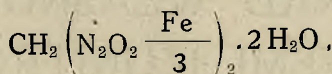
Stwierdzono na podstawie tych doświadczeń, że badane sole należą do silnych materjałów wybuchowych.

ETUDE SUR L'EXPLOSIBILITÉ DES QUELQUES SELS DES METYLENDIISONITRAMINES.

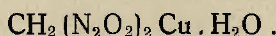
Les auteurs ont étudié les proprietés explosives des quelques sels de methylendiisonitramine, en determinant leur sensibilité au choc et leur point d'explosion. On a determiné en outre la brisance sur les plaques en plomb et pour quelques unes la vitesse de détonation et l'effet Trauzl.

On a confirmé les formules données par *M. Traube,* et *M. M. Mac Donald* et *Masson* pour les sels de sodium, barium, cadmium et de plomb.

Einfin on a déterminé par l'analyse élementaire la composition des sels de fer et du cuivre en trouvant les formules suivantes:



$$CH_2\left(N_2O_2\frac{Fe}{3}\right)_2 . 2\,H_2O\,,$$



$$CH_2\,(N_2O_2)_2\,Cu\,.\,H_2O\,.$$

Dr. Inż. TADEUSZ URBAŃSKI
i Inż. TADEUSZ WESOŁOWSKI

BADANIA NAD WŁASNOŚCIAMI WYBUCHOWEMI IZONITROAMIN.

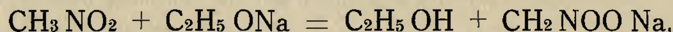
Cz. II.

SOLE NITROMETYLOIZONITROAMINY.

Sól sodowa nitrometyloizonitroaminy otrzymuje się według *Traube'go* [1]) działaniem tlenku azotu na nitrometan w obecności alkoholanu sodu w roztworze alkoholowym.

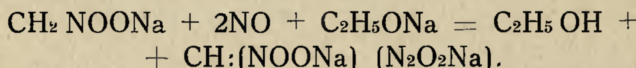
Reakcja ma przebieg następujący:

1) utworzenie się soli sodowej nitrometanu;



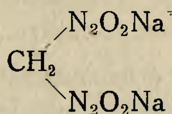
$$CH_3NO_2 + C_2H_5ONa = C_2H_5OH + CH_2NOONa,$$

2) utworzenie się soli sodowej izonitroaminy;

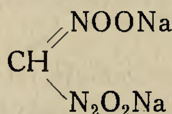


$$CH_2NOONa + 2NO + C_2H_5ONa = C_2H_5OH + \\ + CH{:}(NOONa)\ (N_2O_2Na).$$

W porównaniu do zbadanej poprzednio soli metylenodwuizonitroaminy [2]), spostrzegamy budowę podobną:



Sól Metylenodwuizonitroaminy.



Sól Nitrometyloizonitroaminy.

---

[1]) *W. Traube.* Ann. *300,* 81 (1898).

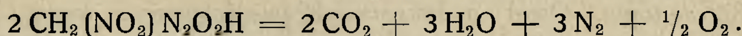
[2]) *T. Urbański* i *J. Zacharewicz.* Praca poprzednia.

Różnica polega na obecności w drugim z przytoczonych związków grupy nitrowej, związanej bezpośrednio z węglem.

Według *Traube'go* sól sodowa tej substancji jest bardzo nietrwała. Autor ten nie przytacza poza tem żadnych danych dotyczących innych soli. Obszerniej natomiast bada bardziej trwałe sole powstające działaniem tlenku azotu na nitroetan i nitropentan w obecności alkoholanu sodu.

Zbadanie dokładniejsze *soli nitrometyloizonitroaminy,* przedewszystkiem pod względem wybuchowym i porównanie ze zbadanemi poprzednio solami metylenodwuizonitroaminy [3]) było celem pracy niniejszej.

Sądząc z teoretycznego równania rozkładu mamy tu do czynienia z substancją wybuchową bardzo silną, jednak o niewyzyskanej całkowicie energji cieplnej wskutek nadmiaru tlenu:



$$2\,CH_2(NO_2)N_2O_2H = 2\,CO_2 + 3\,H_2O + 3\,N_2 + \frac{1}{2}\,O_2.$$

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Pierwsze próby nad syntezą soli sodowej nitrometyloizonitroaminy nie dały pozytywnego wyniku. Działając w aparaturze, opisanej w pracy poprzedniej, tlenkiem azotu na nitrometan zmieszany z alkoholanem sodu, otrzymywano w rezultacie żółtą substancję, wybuchającą przy ogrzaniu, lecz nie dającą się oczyścić przez rozpuszczenie w wodzie i wytrącenie alkoholem, wskutek zesmalania się. Poza tem nitrometan dawał z alkoholanem sodu sól sodową nitrometanu, która bardzo powoli reagowała z tlenkiem azotu. Szereg doświadczeń nad tą reakcją doprowadził do obserwacji, że, celem otrzymania dostatecznie czystego produktu, należy doprowadzanie tlenku azotu przerwać w chwili, gdy barwa mieszaniny substancyj zawartych w reakcyjnej kolbie zmieni się na zlekka żółtawą (słomkową). Reakcja tak prowadzona trwała 2—3 godz. W żadnym razie nie należy przedłużać reakcji aż do powstawania wyraźnie żółtego zabarwienia.

Produkt otrzymany z zachowaniem powyższych ostrożności składał się z soli sodowej nitrometyloizonitroaminy, zanieczyszczonej głównie solą sodową nitrometanu. Usunięcie zanieczyszczeń dawało

---

[3]) *T. Urbański* i *J. Zacharewicz.* loc. cit.

się łatwo uskutecznić przez rozpuszczanie substancji w wodzie i wytrącenie alkoholem. Stwierdzono w drodze specjalnych doświadczeń, że sól sodowa nitrometanu w tych warunkach już nie wytrąca się.

Wydajność po jednorazowej krystalizacji wynosiła ok. 52% teorji. Zwiększenie wydajności, możliwe do osiągnięcia przez dłuższe wprowadzanie NO, dawało, jak wspomnieliśmy, produkt trudniejszy do oczyszczenia.

Sól sodowa nitrometyloizonitroaminy służyła też do utworzenia innych soli, które będąc nierozpuszczalne w wodzie, otrzymywano poprostu przez podwójną wymianę z roztworu wodnego.

Okazało się przytem, że sole *kadmu, miedzi i żelaza* ulegają szybkiemu rozkładowi z wydzieleniem pęcherzyków gazu już wkrótce po strąceniu. Z pośród badanych soli najtrwalszą okazała się sól *talawa,* której analiza elementarna potwierdza wzór nitrometyloizonitroaminy. Poza tem względnie trwałemi okazały się sole: Na, Ba, Pb.

Sól sodowa. Osad pięciokrotnie krystalizowany z wody i alkoholu zabarwiony na jasno żółto suszono w eksikatorze próżniowym nad chlorkiem wapnia przez 5 dni, poczem oznaczono azot i sód.

Znaleziono — 20,37% N, 26,12% Na.

Soli jednowodnej odpowiada teoretycznie —

22,95% N, 25,13% Na ,

dwuwodnej — 20,90% N, 22,88% Na.

Uzyskany wynik nie pozwala na wyciągnięcie konkretnego wniosku co do stopnia uwodnienia badanej soli. Można przypuszczać, że mamy do czynienia z solą jednowodną, która straciła część azotu, wskutek samoczynnego rozkładu. Na istnienie rozkładu wskazuje zmiana barwy substancji, która w trakcie suszenia stopniowo ciemnieje.

Sól barową strącano z wodnego roztworu soli sodowej przez dodanie azotanu baru. Żółtawy osad trudno sączący się przemywano wodą przez dekantację. W czasie przemywania są duże straty, gdyż sól Ba jest nieco rozpuszczalna w wodzie.

Suszona w suszarce wentylacyjnej w temp. 45° przez 8 godz. dała ona wyniki analizy następujące:

14,10% N, 47,58% Ba, 3,72% C, 1,51% H, co najbardziej odpowiada soli dwuwodnej ,dla której teoretycznie mamy:

14,36% N, 46,99% Ba, 4,10% C, 1,71% H.

Sól talawą otrzymano działaniem octanu talu na sól sodową nitrometyloizonitroaminy. Ma postać ciemno żółtych lub też bronzowych kryształków, nieco rozpuszczalnych w wodzie.

Analiza substancji powietrznie suchej dała nast. wyniki:

7,72% N, 73,97% Tl, co wskazuje na sól jednowodną, dla której teorja daje 7,69%, 74,90% Tl.

Niski wynik dla metalu tłumaczyć należy tem, że oznaczenie talu, dokonane jako TlJ metodą *Baubigny'ego*[4], daje, zgodnie ze wskazówkami literatury, wyniki zawsze nieco za niskie.

Sól ołowiawa przyrządzona była z soli sodowej działaniem octanu ołowiu. Ponieważ po upływie pewnego czasu osad ulegał widocznemu rozkładowi z wydzieleniem pęcherzyków gazu, starano się sól jak najprędzej odsączyć i wysuszyć.

Po wysuszeniu osad miał barwę cytrynowo żółtą. Wynik analizy dokonanej na drugi dzień po strąceniu był następujący:

7,18% N, 68,01% Pb, podczas gdy dla soli bezwodnej teoretycznie mamy:

12,87% N, 63,51% Pb.

Sól ołowiawa w tym samym dniu strącona wykazała zawartość azotu — 7,83% N.

Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z powstawaniem soli zasadowej.

Badanie wrażliwości soli na uderzenie zapomocą kafarka *Kast'a* przy ciężarze 5 kg dało liczby podane na tablicy I.[5])

Tablica I.

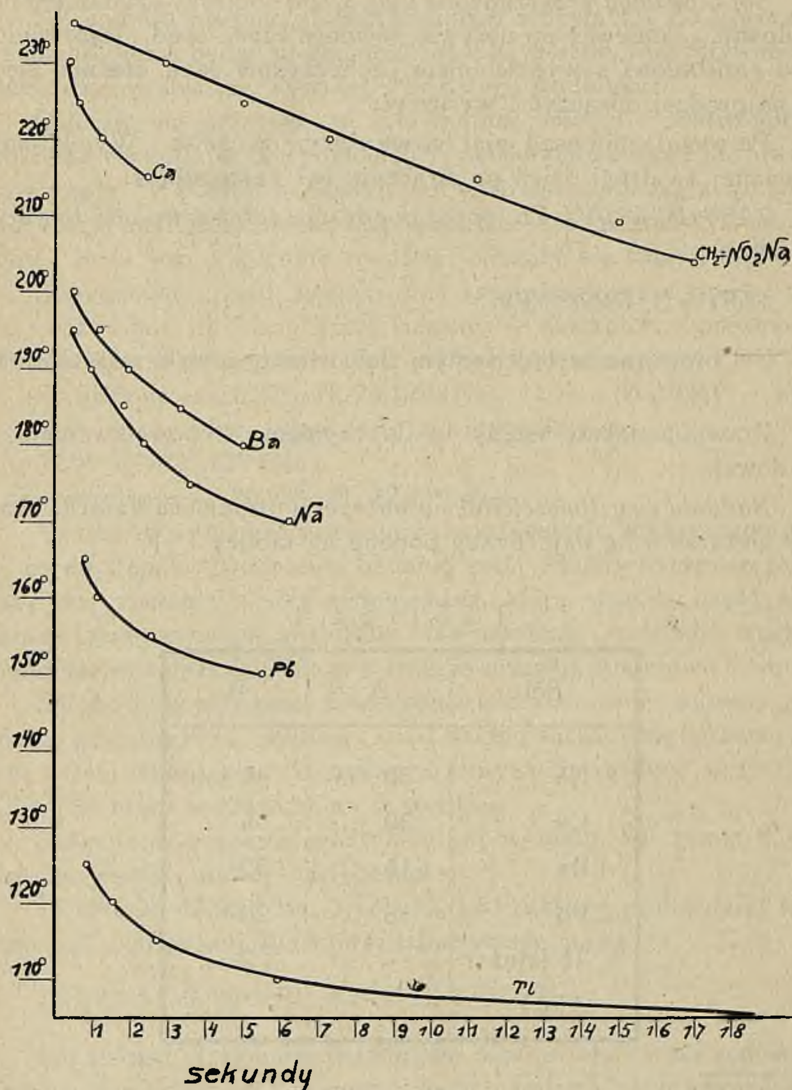
Sól	A	B
Na	30 cm	45 cm
Ca	30 „	55 „
Ba	16 „	35 „
Pb	8 „	28 „
Tl (ciężar 2 kg.)	—	2 „

---

4) *Baubigny*. Compt. rend. *113*, 544 (1891).
5) Znaczenie liczb A i B — ob. *T. Urbański* i *J. Zacharewicz* loc. cit.

Sól talu wyróżnia się swą dużą wrażliwością, wybuchając od uderzenia ciężarem 5 kg z najmniejszej możliwej do zrealizowania wysokości, wskutek czego zastosowano ciężar 2 kg.

Temperatury rozkładu soli oznaczone na bloku *Maquenne'a* dały wyniki zestawione w tablicy II oraz na rys. 1. Obok soli nitrometyloizonitroaminy zestawienie podaje zachowanie się soli sodowej nitrometanu.



Rys. 1.

Tablica II.

t° C	Na sek	Ca sek	Ba sek	Pb sek	Tl sek	Sól Na nitrometanu
105	—	—	—	—	20,0	—
110	—	—	—	—	5,9	—
115	—	—	—	—	2,7	—
120	—	—	—	—	1,6	—
125	—	—	—	—	0,9	—
130	—	—	—	—	—	—
135	—	—	—	—	—	—
140	—	—	—	—	—	—
145	—	—	—	—	—	—
150	—	—	—	5,5	—	—
155	—	—	—	2,6	—	—
160	—	—	—	1,2	—	—
165	—	—	—	0,6	—	—
170	6,2	—	—	—	—	—
175	3,6	—	—	—	—	—
180	2,4	—	5,0	—	—	—
185	1,8	—	4,4	—	—	—
190	1,0	—	2,0	—	—	—
195	0,5	—	1,2	—	—	—
200	—	—	0,5	—	—	—
205	—	—	—	—	—	17,0
210	—	—	—	—	—	15,0
215	—	2,5	—	—	—	11,2
220	—	1,3	—	—	—	7,3
225	—	0,7	—	—	—	5,0
230	—	0,4	—	—	—	3,0
235	—	—	—	—	—	0,5

Sól talu wyróżnia się i tutaj swoją wrażliwością.

W porównaniu do soli metylenodwuizonitroaminy, sole badane w pracy niniejszej wykazują mniejszą wytrzymałość wobec wysokiej temperatury.

Badanie inicjujących własności.

Z pośród badanych soli tylko *sól talu* wybucha od płomienia lontu *Bickford'a*. Zamknięta w spłonce mosiężnej wybucha od lontu rozrywając spłonkę. Również zapalona zapałką wybucha z trzaskiem. Zjawiska te, jako charakterystyczne dla wielu materjałów wybuchowych inicjujących, wskazywałyby na *własności inicjujące* soli talu. Opisane niżej doświadczenia w zupełności potwierdziły to przypuszczenie, równocześnie wykazując, że własności inicjujące są jednak bardzo słabe.

Duży ciężar atomowy talu wywołuje dużą gęstość ładowania substancji. Stwierdzono przytem, że zaprasowanie soli talu w łusce mosiężnej do gęstości 2,50 daje przy bezpośredniem zapaleniu lontem najmocniejszy efekt kruszący na płytce ołowianej. Silniejsze zgniecenie ładunku wybuchowego do gęstości 2,75 znacznie osłabia działanie kruszące. Przy gęstości 3,00 materjał wybuchowy zawodzi. Zachowanie się soli talu wziętej w ilości 1 g., ładowanej w łusce Nr. 8 do różnych gęstości przy zapaleniu bezpośrednio od lontu, podaje obraz przebicia płytek ołowianych, rys. 2.


$\Delta = 2.50$


$\Delta = 2.75$


$\Delta = 3.00$

Rys. 2.

Chcąc w przybliżeniu poznać własności inicjujące soli talu, ładowano ją przy gęstości 2,2 do łuski przeznaczonej na spłonki Nr. 3 i powodowano tak otrzymaną spłonką wybuch 1 g. pentrytu zaprasowanego do gęstości 1,2 do łuski Nr. 8. Łuskę z pentrytem, z wsuniętą w nią spłonką z soli talu zaopatrzoną w lont, przymocowano drucikami do płytki ołowianej

Okazało się, że najmniejsza ilość soli talu, jaka powoduje całkowitą detonację pentrytu w tych warunkach wynosi 0,3 g. Jestto oczywiście ilość duża, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że do wywołania detonacji pentrytu wystarcza już 0,001 g. azotku ołowiu [6]).

Przebicie płytek ołowianych.

Chcąc porównać między sobą w sposób przybliżony działanie kruszące poszczególnych soli, zbadano przebicie płytek ołowianych, w warunkach doświadczenia opisanych w pracy poprzedniej [7]).

Również i tu starano się dobrać ilości soli równoważne; nawiązując zaś do pracy poprzedniej — równoważne do 1,20 g. soli sodowej metylenodwuizonitroaminy. Ładunki tak obliczone nie zawsze jednak mieściły się w łusce Nr. 6, użytej do badania. Ilość równoważną zastosowano tylko w przypadku soli sodowej. W innych razach ilości substancyj były mniejsze.

Ilości oraz wysokości ładunków podaje tablica III.

T a b l i c a III.

Sól	Ładunek gr.	wysokość warstwy w mm.	gęstość ładowania
Na	1,64	3,1	1,75
Ba	1,80	3,5	1,71
Pb	1,80	3,4	1,76
Tl	2,00	3,2	2,07

Wygląd płytek widać na rys. 3. Oczywiście próba ta ma znaczenie tylko orjentacyjne i porównawcze, można jednak sądzić, że badane sole są słabsze niż podane w pracy poprzedniej [8]).

Prędkość detonacji soli sodowej, oznaczona metodą *Dautriche*'a w rurze ołowianej średnicy wewnętrznej 17 mm, zewnętrznej 21 mm, przy użyciu spłonki Nr. 8, dała przy gęstości 1,10 wielkość 2000 m/sek.

Wydęcie w bloku Trauzla — 140 cm^3.

---

[6]) *Ph. Naoùm,* Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe, 226, Berlin (*1924*)
[7]) *T. Urbański* i *J. Zacharewicz* loc. cit.
[8]) *T. Urbański* i *J. Zacharewicz* loc. cit.

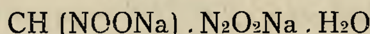
Obydwie te liczby wskazują na słabsze własności wybuchowe soli nitrometyloizonitroaminy niż soli metylenodwuizonitroaminy, co potwierdza obserwację dokonaną zapomocą przebicia płytek ołowianych.



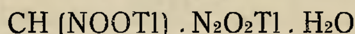
Rys. 3.

STRESZCZENIE.

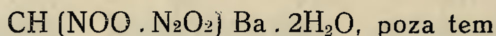
1) Wykonano syntezę szeregu soli nitrometyloizonitroaminy, przyczem zapomocą analizy elementarnej wyrażono mniemanie, że sole: sodowa, talawa, barowa mają skład następujący:



$$CH\ (NOONa)\ .\ N_2O_2Na\ .\ H_2O$$



$$CH\ (NOOTl)\ .\ N_2O_2Tl\ .\ H_2O$$



$$CH\ (NOO\ .\ N_2O_2)\ Ba\ .\ 2H_2O,$$ poza tem

wyrażono przypuszczenie, że sól ołowiawa jest solą zasadową.

Stwierdzono, że sole: kadmu, żelaza, miedzi ulegają bardzo szybkiemu rozkładowi bezpośrednio po utworzeniu.

2) Oznaczono wrażliwość soli na bodźce inicjujące takie jak uderzenie, ogrzewanie.

3) Oznaczono kruszące własności soli na płytkach ołowianych, poza tem zbadano prędkość detonacji i wydęcie w bloku Trauzla soli sodowej.

Na podstawie tych badań spostrzeżono, że sole nitrometyloizonitroaminy mają słabsze własności kruszące niż sole metylenodwuizonitroaminy.

4) Spostrzeżono, że sól talawa nitrometyloizonitroaminy posiada własności inicjujące.

ETUDE SUR L'EXPLOSIBILITÉ DES QUELQUES SELS DES NITROMETHYL-ISONITRAMINES.

Les auteurs ont étudié les propriétés explosives des quelques sels de nitromethyl-izonitramine. On a determiné par l'analyse élementaire la composition des sels de natrium, tallium et barium en trouvant les formules suivantes: $CH(NOONa) . N_2O_2Na . H_2O$, $CH(NOOTl) . N_2O_2Tl . H_2O$, $CH(NOO . N_2O_2)Ba . 2H_2O$. On a trouvé que la sel de tallium possedent des faibles proprietés d'un explosif d'amorce

Inż. JULJUSZ HACKEL
i Dr. Inż. TADEUSZ URBAŃSKI

BADANIA NAD PRODUKTAMI NITRACJI SKROBI.

CZĘŚĆ I

OTRZYMYWANIE AZOTANÓW SKROBI ZE SKROBI ZIEMNIACZANEJ.

WSTĘP OGÓLNY.

Zagadnienie otrzymania azotanów skrobi, pospolicie zwanych nitroskobią [1]), przez działanie kwasem azotowym na skrobię należy do tematów bardzo starych. Pierwszą wzmiankę w literaturze spotykamy w 1832 r. Należy ona do *Braconnot'a* [2]), który działając stężonym kwasem azotowym na różne substancje, pochodzenia roślinnego w tej liczbie takie jak mąkę kartoflaną, trociny drzewne, bawełnę, otrzymuje całą grupę nowych związków zbliżonych między sobą pod względem własności. Nie znajdując cech charakterystycznych, odróżniających produkt otrzymany przez działanie kwasu azotowego na skrobię od produktu działania tegoż kwasu na włókna roślinne, *Braconnot* nazwał obydwie te substancje *ksyloidyną.*

Badania *Braconnot'a* były następnie powtórzone przez *Liebig'a* [3]), który stwierdza, że ksyloidyna zawiera kwas azotowy jako część składową.

---

[1]) Nazwę tę, aczkolwiek niesłuszną, utworzoną przez analogję do nitrocelulozy, będziemy nadal stosowali na równi z terminem właściwym — azotanem skrobi.

[2]) *Braconnot.* Ann. Chim. phys [2]; 52, 290 (1833); Ann. 7, 245 (1833).

[3]) Notatka *J. Liebig'a* do pracy *Braconnot'a* — Ann. 7, 249 (1833).

Pelouze[4]) prowadzi dalsze badania nad ksyloidyną, podając jej wzór: $C_6H_9O_4.NO_3$. Autor ten potwierdza obserwację swych poprzedników, dotyczącą łatwej palności otrzymanej substancji i wyraża po raz pierwszy pogląd na możliwość zastosowania jej w technice wybuchowej.

Potwierdzenie analityczne wzoru *Béchamp'a* było dokonane przez *Buijs Ballot'a*[5]). Dokonał on nadto ciekawej obserwacji, że produkt nitracji mąki kartoflanej nie jest bynajmniej substancją jednorodną lecz składa się z dwóch, lub też więcej, różnych produktów, które rozmaicie zachowują się wobec rozcieńczonego ługu potasowego: rozpuszczają się w nim zabarwiając się na ciemno, albo pozostają bez zmiany.

Gerhardt[6]) w podręczniku chemji organicznej, opierając się na obserwacji powyższej, podaje dwa wzory ksyloidyny: $C_{12}H_{19}O_{10}X$ i $C_{12}H_{18}O_{10}X_2$, gdzie $X = NO_2$. Mieszanina obu produktów daje według *Gerhardt'a* substancję *Buijs Ballot'a*.

W tym samym czasie, w związku z badaniami *Schoenbein'a* nad nitracją celulozy, zwrócono uwagę na to, że produkty działania kwasu azotowego na skrobię i na celulozę nie są identyczne[7]).

Ostateczne ustalenie różnicy między produktem nitracji skrobi a pyroksyliną (według nomenklatury *Pelouze'a* — produktem nitracji celulozy), dokonane było przez *Béchamp'a*[8]), który z ksyloidyny otrzymanej przez nitrację skrobi, regenerował produkt wyjściowy — skrobię. Skrobia regenerowana z ksyloidyny różni się od skrobi wyjściowej swoją rozpuszczalnością w wodzie. Własność ta skrobi, jak wykazał tenże autor, może być osiągnięta również i przez bezpośrednie działanie na skrobię innemi substancjami[9]). *Béchamp* spostrzegł nadto[10]), że ksyloidyna *Braconnot'a* występuje pod postacią dwóch modyfikacyj: rozpuszczalnej w alkoholu i nierozpuszczalnej—zależnie od temperatury nitracji i zawartości azotu w produkcie.

Stosując różne sposoby wytrącania nitroskrobi z roztworu w kwasie azotowym: mianowicie zapomocą wody albo zapomocą kwasu siarkowego, *Béchamp* otrzymuje produkty o równej zawartości azotu. Za-

---

[4]) *Pelouze* Compt. rend. *7*, 713 (1833); Ann. *29*. 38 (1839).
[5]) *C. H. D. Buijs Ballot* Ann. *45*, 47 1843).
[6]) *Gerhardt*. Précis de chimie organique, Vol II, 224 (1845).
[7]) *Pelouze*. Compt. rend. *23*, 862 (1846).
[8]) *A. Béchamp*. Ann. Chim. phys. [3] *46*, 349 (1856).
[9]) *A. Béchamp*. Ann. Chim. phys. [3]. *48*, 458 (1856).
[10]) *A. Béchamp*. Ann. Chim. phys. [3]. *64*, 311 (1862).

uważa jednak, że produkt wytrącony kwasem siarkowym ulega łatwemu rozkładowi z wydzieleniem tlenków azotu, podczas gdy wytrącony wodą jest zupełnie stały.

Cały szereg doświadczeń pozwala temu autorowi na dokonanie bardzo ważnej obserwacji, że ksyloidyna (równie jak pyroksylina), jest estrem kwasu azotowego — azotanem skrobi, nie nitrozwiązkiem.

E. Reichard[11]), badając wpływ substancyj utleniających na skrobię rozpuszczalną, działał na nią stężonym kwasem azotowym i otrzymał azotan, różniący się od produktu *Béchamp'a* rozpuszczalnością w alkoholu.

Prace przytoczonych autorów zwróciły uwagę techników na otrzymywanie nitroskrobi na skalę fabryczną i zastosowanie jej w technice.

Pierwszy krok w tym kierunku należy prawdopodobnie do *F. v. Uchatius'a*[12]), który opracowuje w 1861 r. praktyczną metodę nitracji skrobi i stara się wprowadzić otrzymany produkt do użytku wojska austrjackiego jako „biały proch" (Weisspulver).

Dynamit Nobel A. G. w Wiedniu[13]), zgłasza 1890 r. patent na sposób przyrządzania azotanu skrobi. Według tego patentu skrobia wysuszona w 100^0 jest rozpuszczana w kwasie azotowym w specjalnem naczyniu zaopatrzonem w mieszanie zapomocą sprężonego powietrza. Roztwór jest następnie wlewany do innego naczynia (z mieszadłem mechanicznem) napełnionego kwasem odpadkowym z fabrykacji nitrogliceryny (kwas ten użyty jest ze względów ekonomicznych). Wytrącony azotan skrobi wymywany jest dokładnie wodą, następnie traktowany przez 24 g. 5%-ym roztworem sody i wreszcie suszony z dodaniem aniliny. Otrzymany produkt jest według opisu patentowego zupełnie stały.

Sposoby podane w tym patencie, jak również i inne były następnie zbadane przez *Mühlhäuser'a*[14]), którego praca rzuca nowe światło na omawiane zagadnienie, systematyzując jednocześnie dotychczasowe spostrzeżenia.

Na podstawie swych badań *Mühlhäuser* dochodzi do wniosku, że działanie kwasu azotowego na skrobię prowadzi do utworzenia mieszaniny produktów o rozmaitej zawartości azotu.

---

[11]) *E. Reichard.* Ber. *8*, 1020 (1875).
[12]) *E. Ch. Worden.* Technology of cellulose esters. Vol. I, 1818 (1923).
[13]) DRP 57711.
[14]) *O. Mülhäuser.* Dinglers polytechn. J. *284*, 140 (1892)

Według tego autora istnieją trzy zasadnicze rodzaje azotanów skrobi:

czteronitroskrobia $C_{12}H_{16}O_6$ $(ONO_2)_4$ o zawartości 11,11% N,
pięcionitroskrobia $C_{12}H_{15}O_5$ $(ONO_2)_5$ „ 12,75% N,
sześcionitroskrobia $C_{12}H_{14}O_4$ $(ONO_2)_6$ „ 14,14% N,

Rozdzielenie poszczególnych składników otrzymywanego normalnie azotanu skrobi może być częściowo dokonane na podstawie nierozpuszczalności pięcionitroskrobi w alkoholu.

Mühlhäuser'owi udaje się podnieść zawartość azotu w nitroskrobi do wysokości 13,22—13,52% N stosując następujący przebieg operacji.

Skrobia wysuszona w 100^0 rozpuszczana jest w 10-krotnej ilości stężonego kwasu azotowego (c. wł. 1, 501) i po 24 godzinnem staniu roztwór wlewany jest do trzykrotnej ilości stężonego kwasu siarkowego (66^0 Bé). Następuje wytrącenie azotanu skrobi. Mieszanina wlewana jest po upływie pewnego czasu do wody i produkt, stanowiący według *Mühlhäuser'a* mieszaninę *pięcio- i sześcionitroskrobi*, jest oddzielany.

Autor obserwuje, że wszystkie produkty, posiadające więcej nad 11% azotu nie są stałe i ulegają szybkiemu rozkładowi po względnie krótkim nawet czasie przechowywania.

Sprawdzając wyniki *Mühlhäuser'a, Will i Lenze* [15]) otrzymują w ten sposób, stosując tylko mocniejszy kwas azotowy (c. wł. 1,52), azotan skrobi, zawierający 14,04% N. Produkt ten otrzymany ze skrobi ryżowej był przez autorów oczyszczony dokładnie drogą wymycia surowej substancji gorącym alkoholem, następnie przez rozpuszczenie w mieszaninie acetonu i alkoholu i odparowanie acetonu. Wytrąciła się przytem substancja, którą jeszcze raz oczyszczono, wygotowując w alkoholu i wymywając wodą. Produkt tak stabilizowany wykazał doskonałą stałość: wytrzymał 6-io miesięczne ogrzewanie w 50^0. Jeżeli jednak oczyszczanie było mniej staranne — ulegał rozkładowi po upływie krótkiego czasu.

Will i Lenze stwierdzili nadto, że azotan skrobi może być otrzymany przez bezpośrednie działanie mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego. Stosując 30-krotną ilość mieszanki nitrującej otrzymywali produkt zawierający 13,9% azotu.

---

[15]) *W. Will* i *F. Lenze.* Ber *31*, 87 (1898).

Brown i Millar [16]) chcąc otrzymać ze skrobi produkty jej odbudowy, poddają skrobię rozpuszczalną działaniu kwasu azotowego i otrzymują produkt zawierający 9,2% azotu, co odpowiadałoby trójnitroskrobi $C_{12}H_{17}O_7$ $(ONO_2)_3$ o azocie teoretycznym 9,1% (*Béchamp* otrzymywał czteronitroskrobię).

Redukcja tego azotanu zapomocą siarkowodoru prowadzi z powrotem do skrobi rozpuszczalnej.

Autorzy próbowali nadto oznaczyć ciężar cząsteczkowy otrzymanego produktu, stosując metodę kryoskopową i kwas octowy, jako rozpuszczalnik. Znajdują oni ciężar cząsteczkowy 987, co odpowiadałoby mniej więcej wzorowi $[C_{12}H_{17}O_7\ (NO_2)_3]_2$.

Syniewski [17]) otrzymuje również azotan skrobi, działając kwasem azotowym na skrobię rozpuszczalną.

Praca *Will'a i Lenz'ego* [18]) była sprawdzona przez *Sapożnikow'a* [19]). Stosując metodę *Will'a i Lenz'ego* nie otrzymuje on jednak azotanu o zawartości azotu wyższej nad 13,5%. Próbuje poza tem oznaczyć metodą kryoskopową ciężar cząsteczkowy produktu w roztworze acetonowym. Otrzymuje wielkość 1845, która według autora odpowiada mniej więcej wzorowi $C_{36}H_{43}O_{13}$ $(ONO_2)_{17}$.

W okresie czasu 1902—04 r. ukazują się patenty *Hugh'a* [20]), według których autor otrzymuje nitroskrobię zawierającą 16% azotu, zatem zbliżoną do ośmionitroskrobi (teoretyczny azot 16,36%), posiadającą nadzwyczaj silne własności kruszące i stałą chemicznie. Produkt ten miał być otrzymany przez rozpuszczenie skrobi w stężonym kwasie azotowym i wprowadzenie do roztworu gazowego SO_3, albo oleum, albo wreszcie przez bezpośrednią nitrację mieszaniną kwasu azotowego i SO_3. Obecność nadmiaru wolnego SO_3 pozwala utrzymać mieszankę nitrującą w stanie bezwodnym, dzięki czemu właśnie uzyskuje się tak wysoką zawartość azotu.

Dane *Hugh'a* stoją jednak w sprzeczności z późniejszemi badaniami *Sapożnikowa* [21]) nad działaniem nitracyjnem mieszanek kwasu azotowego z siarkowym i wodą. Według *Sapożnikowa* maksimum zdolności nitracyjnej posiada mieszanka wówczas, gdy zawarty w niej kwas azotowy występuje pod postacią wolnego bezwodnego HNO_3.

---

16) *H. T. Brown* i *J. H. Millar*, J. Chem. Soc. *75*, 308 (1899).
17) *W. Syniewski*. Ber *31*, 1791 (1898).
18) loc. cit.
19) *A. Sapożnikow*. J. Rus. Phys. Chem. Soc. *35*, 126 (1903).
20) Ang. Pat. 21171 (1902), 12627 (1904); DRP 172549 (1904); USPat. 751076, 790840; Franc. Pat. 343907.
21) *A. Sapożnikow*. Z. ges. Schiess Sprengstoffw. *1*, 453 (1906); Z. Physik Chem. *51*, 609 (1905).

Mieszanki, zawierające niewielką ilość wody, odpowiadają tym warunkom, ponieważ woda jest związana całkowicie z kwasem siarkowym (por. dalej, str. 64). Wprowadzanie wolnego SO_3 nie może wobec tego zwiększyć zdolności nitracyjnej mieszanki. Przeciwnie, wywołując możliwość powstania bezwodnika N_2O_5, raczej ją obniża.

Rzeczywiście badania *Berl'a i Büttler'a* [22]) kwestjonują dane *Hugh'a.*

Autorowie ci, postępując dokładnie według podanego wyżej patentu, otrzymali ze skrobi ziemniaczanej produkt zawierający 13,44% azotu. Podana przez *Hugh'a* metoda stabilizacji amoniakiem również nie prowadzi do celu, gdyż wywołuje dość silny rozkład produktu i nawet odbija się ujemnie na jego stałości.

Berl i Büttler zbadali przy sposobności zachowanie się przy nitracji skrobi rozmaitego pochodzenia. Badania te podane są w tablicy I (str. 44).

Berl i Smith [23]) próbowali zidentyfikować produkty, tworzące się działaniem alkalij na azotan skrobi (por. zacytowaną pracę *Buijs-Ballot'a).* Stwierdzili oni, że pod wpływem ługu potasowego zachodzi częściowa denitracja azotanu skrobi, oraz tworzą się pochodne kwasu oksy - pyrogronowego.

Z nowszych badań nad nitroskrobią wspomnieć należy o pracy *Hazime Okada* [24]) nad metodą otrzymywania i stabilizacji nitroskrobi. Autor ten zwrócił uwagę na obecność estrów kwasu siarkowego w nitroskrobi, otrzymanej działaniem mieszanki nitracyjnej. Wobec zmydlającego działania alkoholu na wspomniane estry, stosuje on płókanie nitroskrobi alkoholem w obecności wody lub acetonu.

Uzyskany w ten sposób produkt ma według danych autora wykazywać doskonałą stałość chemiczną.

W dalszej części swej pracy zajmuje się *H. Okada* denitracją nitroskrobi, otrzymując jako produkt denitracji — skrobię dającą niebieskie zabarwienie z jodem i wykazującą liczbę miedziową 1—3. Z obserwacyj tych wyciąga wniosek, że w czasie nitracji skrobia nie hydrolizuje ani też utlenia się w stopniu wyższym, niż celuloza.

Poza danemi literatury zebranemi powyżej, istnieje jeszcze szereg patentów [25]) dających różne metody otrzymywania azotanu skrobi. Przeważnie nie zawierają one jednak nic nowego. Niektóre z nich zaj-

---

[22]) *E. Berl* i *R. Büttler* Z. ges. Schiess — Sprengstoffw. *5*, 32 (1910).
[23]) *E. Berl* i *W. Smith jun.* J. Soc. Chem. Ind. *27*, 534 (1908).
[24]) *Hazime Okada.* J. Cellulose Inst. Tokyo. *1*, 2407 (1927).
[25]) US Pat. 366281; 627436; Ang. Pat. 12316. (1899); 3449 (1906).

Tabli

Rok badań	Autor	Stopień nitracji odnośnie do $C_{12}H_{20}O_{10}$	% N.	Nitracja: ilość kw. na 1 cz. skrobi	Jaki kwas: czysty kw. azotowy	Jaki kwas: mieszanka nitracyjna
1832	Braconnot	Dwunitro	?	?	kw. azotowy	—
1839	Pelouze	"	?	?	"	—
1843	Buijs-Ballot	"	?	?	kw. azot. dym.	—
1861	Uchatius	?	?	8	kw. azot.	—
1862	Béchamp	Dwunitro	6,71	5—8	kw. azot. dym.	—
1862	"	"	6,71	10—12	" " "	—
1862	"	"	6,71	10—12	" " "	—
1862	"	Czteronitro	10,72	12	kw. azot.	—
1862	"	"	10,72	12	" "	—
1891	Dynamit. AG.	"	11,00	10	kw. azot. (1,501)	—
1892	Mühlhäuser	"	11,03	10	kw. azot. (1,501)	—
1892	"	"	10,54	10	kw. azot. (1,501)	—
1892	"	Pięcionitro	12,87	20	—	1 : 3
1892	"	"	12,50	30	—	1 : 3
1892	"	Sześcionitro	13,32	najpierw 10-cio krotną ilością kw. azotowego (1,50), a następnie 40-krotną ilością mieszanki nitracyjnej		1 : 3
1898	Will i Lenze	"	14,04	10	kw. azot. (1,501)	—
1898	" "	"	13,90	30	—	1 : 2
1898	Syniewski	?	?	?	kw. azot. dym.	—
1899	Browni Millar	Trójnitro	9,22	10	kw. azot. dym.	—
1902	Hough	Ośmionitro	16,05(?)	3	—	1:1-2% SO_3
1903	Sapożnikow	Sześcionitro	13,44	metodą Will'a i Lenzeg'o		
1903	"	"	?			
1908	Berl i Smith	Czteronitro	10,65	?	—	1 : 1
1908	" "	Sześcionitro	14,08	?	—	1 : 1
1910	Berl i Bütler	"	13,23	3	—	1 : 1
1910	" "	"	13,44	3	—	1 : 1
1910	" "	"	12,86	3	—	1 : 1
1910	" "	"	13,35	3	—	1 : 1
1917	Sadtler	Pięcionitro	12,0-13,0	?	—	65% H_2SO_4 25% HNO_3 10% H_2O

ca I.

Wytrącanie kwasem	Wytrącanie wodą	Czas nitracji	Temperatura nitracji	Punkt zapłonienia	Stałość	Rodzaj skrobi
—	wodą	5 min.	20°	?	Stały	Mąka kartofl.
—	"	6 min.	20°	180°	"	" "
—	"	5 min.	20°	?	"	" "
16 cz. kw. siar.	"	?	?	?	Niestały	" "
—	"	5 min.	20°	195—198°	Stały	" "
—	"	5 min.	20°	198—200°	"	" "
—	"	5 min.	34°	198—200°	"	" "
kw. siark. i nast. wodą		5 min.	0°	178°	Niestały	" "
—	wodą	5 min.	0°	172°	"	" "
mieszanką nitracyjną	—	50 godz.	25°	175°	Stały	" "
"	"	50 godz.	25°	170°	"	" "
—	"	kilkadni	20°	170°	"	" "
—	"	1 godz.	25°	160°	Niestały	Skrobia ryżowa
—	"	1 godz.	25°	121°	"	Mąka kartofl.
—	"	24 godz. ½ godz.	20°	155°	"	Skrobia ryżowa
—	"	24 godz.	8°	194°	Stały	" "
—	"	24 godz.	8°	194°	"	" "
?	?	?	?	?	?	Skr. rozpuszcz.
kw. siark.		?	?	?	Stały	" "
—	wodą	10 min.	10°	?	"	Węglowodany
—	"	24 godz.	8°	?	"	Skrobia ryżowa
—	"	24 godz.	8°	?	?	" pszenna
—	"	24 godz.	?	?	?	?
—	"	24 godz.	?	?	?	?
—	"	½ godz.	10°	121°	Niestały	Skr. pszenna.
—	"	½ godz	10°	120°	"	Mąka kartofl.
—	"	½ godz.	10°	155°	"	Skrobia ryżowa
—	"	½ godz.	10°	120°	"	" rozpuszcz.
—	?	?	?	?	Stały	Specjalnie oczyszczana

mują się specjalnie stabilizacją otrzymanego produktu[26]), oraz oczyszczaniem skrobi przed nitracją. Do tych ostatnich należy naprzykład patent *S. S. Sadtler'a*[27]), według którego skrobia powinna być przemyta ługiem sodowym, wodą, nośnikiem tlenu, znowu wodą i dopiero nitrowana. Otrzymuje się produkt zawierający 13—13,3% azotu, według autora zupełnie stały chemicznie.

Istniejąca literatura o nitroskrobi, aczkolwiek dosyć obszerna, zupełnie nie jest wyczerpująca i pozostawia duże luki. Zwraca na to uwagę szereg autorów, zbierających tę literaturę, np.: *Oelkner*[28]), *Kesseler i Röhm*[29]), *Worden*[30]), *Sedlaczek*[31]), *Schrimpff*[32]), *Hackel*[33]).

Chcąc porównać wyniki uzyskane przez różnych autorów, *Kesseler i Röhm* zestawili tabelę, którą załączamy w rozszerzonej nieco i zmienionej postaci (Tablica I).

Celem pracy niniejszej było usystematyzowanie danych nitracji skrobi i stworzenie, drogą gruntownych badań, jednolitego materjału doświadczalnego na wzór istniejącego dla nitracji celulozy.

Inicjatywa w podjęciu przez nas tej pracy należy do Prof. Dr. *J. J. Boguskiego*, który od kilku lat wskazywał na konieczność badania omawianego zagadnienia. Prace te rozpoczęte w 1925 r. przez jednego z nas *(T. Urbańskiego)* mogły być ukończone dopiero po upływie kilku lat. Niezależnie od nas nad tym samym tematem pracował *S. Markiewicz i Zambrzycki* w okresie 1927—28 r., badania te nie były jednak ukończone.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Badania nad otrzymywaniem azotanu skrobi sprowadzały się do wyjaśnienia zagadnienia: jaki wpływ mają warunki estryfikacji, na kształtowanie się własności uzyskiwanego produktu. W tym celu starano się określić rolę jaką odgrywa:

---

[26]) US Pat. 868636, 868637, 868760, 868837, 869051, 895639, 875913, 875928, 891420, 1329211, 1329212, 1343317.

[27]) US Pat. 1211761.

[28]) *A. Oelkner.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *16*, 97 (1921).

[29]) *H. Kesseler* i *R. Röhm.* Z. angew. Chem. *35*, 125 (1922).

[30]) *E. Ch. Worden* Technology of Callulos sters, 1, 1816 i nast. (1923).

[31]) *Sedlaczek.* Z. ges. Schiess-Sprengffw. *19*. 105 (1624).

[32]) *A. Schrimpff.* Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *25*, 273 (1930).

[33]) *J. Hackel.* Przegląd Artyleryjski. *9*, 613 (1931).

a) skład kwasu nitrującego i jego ilość,
b) czas trwania nitracji,
c) temperatura nitracji,
d) sposób nitracji i wyodrębnienia produktu.

Do badań użyta była *mąka kartoflana* gatunku *Superior*, stanowiąca najczystszą znajdującą się w handlu skrobię.

Analiza tej skrobi ujawniła własności zestawione niżej *(Tablica II)*. Skrobię suszono przed nitracją przez 1 godzinę w 50° C i następnie przez 2 godz. w 100° C, wskutek czego zawartość wilgoci spadała do 0,15%. W ten sposób przygotowana skrobia przechowywana była w szczelnie zamkniętych naczyniach aż do chwili nitracji.

Tablica II

	Skrobia niesuszona	Skrobia suszona używana do nitracji
Wilgoć	14,48%	0,15%
Tłuszcz (przez estrakcję eterem)	0,20%	0,23%
Popiół.	0,27%	0,31%
Azot wg. Kjeldahl'a . .	0,16%	0,18%
Pentozany	0,28%	0,31%
Chlor	niema	niema
Kwasowość		48 $cm^3 \frac{n}{10}$ NaOH na 100 g skrobi

Nitracja dokonywana była w zlewce szklanej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne o dużej ilości obrotów (ok. 100 na min.) i termometr. Zlewka zanurzona była w naczyniu z wodą, pozwalającem na regulowanie temperatury. Ilość skrobi użytej do każdej nitracji wynosiła 10 g. Wprowadzenie skrobi do kwasu zapomocą łopatki powodowało nieraz (przy kwasie ubogim w kwas siarkowy) tworzenie się galaretowatych grudek, składających się ze skrobi powierzchownie napęczniałej od kwasu azotowego. Grudki takie ulegają bardzo powolnemu działaniu kwasu. Zapobiec temu udało się wprowadzając skro-

bię do zlewki ze specjalnego lejka blaszanego, którego wylot ma kształt wąskiej (0,5 mm) szpary. Znajdująca się w lejku skrobia, od poruszania spłaszczonym pręcikiem metalowym, spadała do kwasu pod postacią drobnego pyłu, co zabezpieczało przed tworzeniem się grudek. Przy pomocy tego urządzenia ładowanie 10 g skrobi trwało zaledwie 2½—3 min. Znitrowana skrobia po oddzieleniu od kwasu jednym z podanych dalej sposobów była następnie wymywana dokładnie czystą wodą. Jeżeli miała postać większych grudek, co zdarzało się wówczas, gdy nitroskrobię wytrącano z roztworu w kwasie azotowym przez wlewanie tego roztworu do wody lub kwasu siarkowego, rozcierano ją przedtem w moździerzu na drobny proszek. Odkwaszony produkt był następnie poddawany stabilizacji według metod podanych dalej.

Nitroskrobię tak otrzymaną suszono w temp. 60° C przez 4 godz., poczem każdą próbkę badano na:

1) zawartość azotu („liczbę azotową“ [34]),

2) t. zw. rozpuszczalność w alkoholo-eterze, acetonie i ewent. alkoholu,

3) lepkość roztworu acetonowego,

4) stałość.

Poza tem w pewnych wypadkach prowadzone były i inne badania podane w odnośnem miejscu.

Zawartość *azotu* oznaczona w nitrometrze *Lunge'go - Horn'a*, najbardziej dostosowanym do tego rodzaju oznaczeń.

Rozpuszczalność [35]), a ściślej — zawartość substancji rozpuszczalnej w danym rozpuszczalniku, oznaczano w rozmaity sposób, zależnie od rozpuszczalnika.

Przy stosowaniu mieszaniny alkoholu i eteru, jako rozpuszczalnika, posługiwano się metodą, używaną we Francji do oznaczania rozpuszczalności nitrocelulozy [36]), z pewnemi zmianami.

Do pomiaru brano 3,2 g. suchej substancji i zalewano ją 150 cm³ alkoholo - eteru, zawierającego składniki w stosunku wagowym 16 : 9. Wstrząsano silnie przez 2 godziny, poczem pozostawiano w spokoju na czas dłuższy. Po odpadnięciu na dno części nierozpuszczalnych bra-

---

[34]) Termin ten wprowadzamy na propozycję Prof. Dr. W. Świętosławskiego.

[35]) Termin ten jest przyjęty powszechnie w praktyce analitycznej dotyczącej prochów i bawełny strzelniczej. Dlatego też będziemy nadal go stosowali zamiast określenia bardziej ścisłego, podanego wyżej.

[36]) *Bruley*. Mém. des Poudres 8, 135 (1895 — 1896).

no 75 cm³ klarownej cieczy, którą po zalaniu kilku centymetrami sześciennemi wody odparowywano lekko na łaźni wodnej.

Po odparowaniu rozpuszczalnika suszono próbkę przez 2 godziny w 100° C poczem ważono.

O ile znaleziony ciężar oznaczymy przez *a*, to rozpuszczalność, a raczej procentowa zawartość substancji rozpuszczalnej, wyraża się wzorem:

$$\textit{Rozpuszczalność} = \frac{250\ a}{4}$$

Rozpuszczalność w alkoholu oznaczono przez zalanie 2,5 g. substancji 150 cm³ alkoholu 95% w wysokiem naczyniu (cylinder miarowy). Mieszaninę wstrząsano przez 2 godziny, poczem pozostawiano na 24 godz. w spokoju. Osad substancji nierozpuszczalnej osiadał na dno. Brano 75 cm³ klarownego roztworu, odparowywano go do suchości i pozostałość suszono jeszcze przez 1 godz. w 100°. Ilość substancji suchej odpowiada części rozpuszczalnej nitroskrobi na 1,25 g. substancji.

Lepkość badano dla 1%-owych roztworów nitroskrobi w acetonie zawierającym 5% wody. Posługiwano się lepkościomierzem *Ostwald'a,* przyczem pomiar dokonywano w 20°. Jako cieczy porównawczej użyto wody. Lepkość badanego roztworu wyrażono w jednostkach względnych, przyjmując lepkość wody = 100.

Wszystkie doświadczenia można podzielić na dwie grupy:

I. nitracja czystym kwasem azotowym,

II. nitracja mieszankami złożonemi z kwasu azotowego i siarkowego.

I. Nitracja kwasem azotowym.

Przy tym sposobie nitracji skrobia rozpuszcza się w kwasie azotowym, poczem, po upływie pewnego czasu roztwór jest wprowadzany albo do wody, albo do kwasu siarkowego. Azotan skrobi wytrąca się pod postacią kłaczkowatego, bezpostaciowego osadu.

1. Wpływ stężenia kwasu azotowego i stabilizacji.

Dokonano tu kilku nitracyj biorąc szereg próbek kwasu azotowego zawierającego od 58,08% do 97,30% HNO_3.

Czas nitracji, łącznie z czasem potrzebnym do wprowadzenia skrobi wynosił 2 godz. Temperatura kwasu była utrzymywana na wysokości 20° przez cały czas operacji.

Stosunek wagowy skrobi do kwasu wynosił w pierwszej serji doświadczeń 1 : 10.

Po skończonej nitracji roztwór nitroskrobi w kwasie azotowym wprowadzono do 20-krotnej ilości zimnej wody.

Wytrąconą nitroskrobię przemywano 4-krotnie zimną wodą, rozcierano w moździerzu i stabilizowano.

Stabilizacja polegała w pierwszej części doświadczeń tylko na przemyciu nitroskrobi zimną wodą w sposób następujący:

a) zalanie 800 cm³ wody, półgodzinne mieszanie i dekantacja,

b) zalanie 800 cm³ wody, godzinne mieszanie i dekantacja,

c) zalanie 800 cm³ 1%-owego roztworu sody, półgodzinne mieszanie, odsączenie na lejku *Büchner'a,*

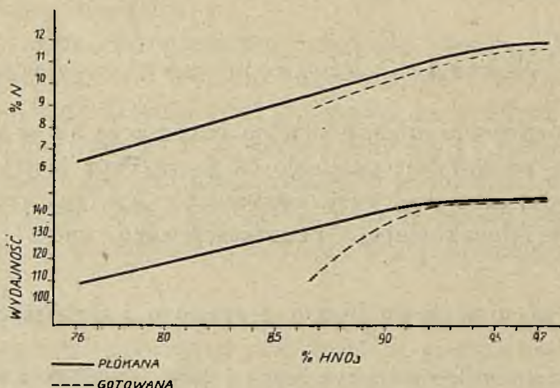
d) przemycie na sączku litrem wody,

e) zalanie 800 cm³, godzinne mieszanie, odsączeniu na lejku *Büchner'a,*

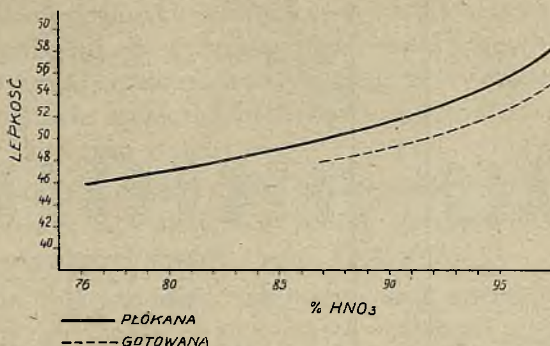
f) przemycie litrem wody.

Tak ustabilizowaną skrobię suszono jak podano wyżej.

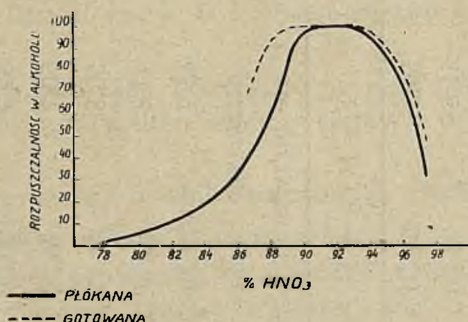
Wyniki badań przedstawia tablica III, oraz wykresy (rys. 1—3) przedstawiające zarazem dane tablicy IV.



Rys. 1.



Rys. 2.



Rys. 3.

Pozwalają one na przeprowadzenie pewnych wniosków.

Zawartość azotu w nitroskrobi i wydajność spada w jednakowywym mniej więcej stopniu w miarę zmniejszenia się mocy użytego kwasu azotowego. Przy użyciu kwasu azotowego zawierającego ok. 67⁰/₀ HNO_3 wytrąca się przez dodanie wody znikoma ilość nitroskrobi, a przy użyciu kwasu o 58⁰/₀ HNO_3 nie wytrąca się wcale żaden produkt. Wskazuje to na to, że przy użyciu kwasu azotowego słabszego niż 67⁰/₀-wy, zamiast estryfikacji zachodzą raczej procesy hydrolizy i utlenienia, analogicznie jak przy celulozie.

Lepkość i rozpuszczalność nitroskrobi przypomina te same własności, w przypadku nitrocelulozy: lepkość wzrasta w miarę wzrostu zawartości azotu w substancji, rozpuszczalność w alkoholu ma pewne maksimum wpobliżu liczby azotowej równej 11⁰/₀ N.

Tablica III.

Nr. operacji	% HNO_3 w kwasie nitrac.	% N w nitro-skrobi	Lepkość woda = 100	Rozpuszczalność			Wydajność
				Alkohol	Alkoholo-Eter	Aceton	
1	97,30	12,13	58,4	32,46%	100,0%	100,0%	148,2%
2	91,40	11,09	52,7	100,00%	100,0%	100,0%	146,8%
3	88,85	10,28	50,7	78,24%	100,0%	100,0%	137,5%
4	86,80	9,51	50,3	41,77%	100,0%	100,0%	133,1%
5	82,20	8,12	47,8	10,77%	100,0%	100,0%	124,2%
6	76,09	6,43	45,9	1,88%	8,4%	100,0%	109,5%
7	67,17	otrzymano bardzo małe ilości nitroskrobi.					
8	58,08	nie otrzymano nitroskrobi.					

Tablica IV.

9	97,30	11,73	55,2	51,10%	100,0%	100,0%	147,1%
10	94,35	11,63	51,8	95,71%	100,0%	100,0%	146,9%
11	91,40	10,60	51,1	100,00%	100,0%	100,0%	142,5%
12	90,10	10,16	49,4	100,00%	100,0%	100,0%	136,4%
13	88,85	9,78	48,9	95,09%	100,0%	100,0%	126,9%
14	87,82	9,51	48,4	90,08%	100,0%	100,0%	118,9%
15	86,80	8,90	47,9	68,34%	100,0%	100,0%	111,6%

Stałość otrzymanych substancyj pozostawiała poza najniżej nitrowaną skrobią dużo do życzenia. Ponieważ w pracy niniejszej, mającej przedewszystkiem charakter technologiczny, chodziło o uzyskanie produktu możliwie mającego praktyczne znaczenie, zwrócono uwagę na bardziej skuteczną stabilizację.

W tym celu w drugiej części badań zachowano te same warunki, co i w pierwszej, lecz zmieniono sposób stabilizacji. Poza tem zwężono skalę używanych stężeń kwasu azotowego.

Skrobia była tak samo jak poprzednio rozpuszczana w kwasie azotowym, poczem znitrowany produkt wytrącano wodą.

Wytrąconą nitroskrobię przemywano czterokrotnie wodą, rozcierano w moździerzu i przenoszono do kolby z chłodnicą zwrotną. Tam poddawano ją gotowaniu przez 2 godz. w litrze wody; po odsączeniu przemywano 2 litrami wody, ½ l. 1%-go roztworu sody i znów 2 l. wody.

Operację powtarzano 3-krotnie, poczem następowało czwarte gotowanie 2-ugodzinne w litrze wody i przemycie dwoma litrami wody czystej.

Tak przygotowany produkt suszono jak zwykle.

Wyniki podaje tablica IV oraz wykresy: rys. 1—3.

Obserwacje są te same, co i w doświadczeniach poprzednich: pokazują to porównawcze wykresy, z których widać, że przebieg krzywych dla danych z tabl. III i IV jest identyczny. Uwydatnia się przytem wpływ gotowania stabilizacyjnego: zauważamy obniżenie liczby azotowej spowodowane częściowem zmydleniem najsilniej znitrowanych części produktu, obniżenie lepkości i podniesienie rozpuszczalności w alkoholu — a więc obserwacje analogiczne do ustalonych dla nitrocelulozy.

Ponieważ stałość chemiczna próbek otrzymanych w drugiej serji doświadczeń była znacznie lepsza niż w pierwszej, w dalszych badaniach stosowano wszędzie stabilizację, jak podano wyżej.

2. *Wpływ ilości kwasu nitrującego.*

Przy estryfikacji skrobi wydziela się pewna ilość wody, która rozcieńcza kwas nitrujący, osłabiając tem samem jego działanie estryfikujące. Ten wpływ „hamujący" wody jest tem znaczniejszy, im więcej skrobi użyto do nitracji przy danej ilości kwasu.

Wpływ ilości kwasu azotowego na liczbę azotową zbadano w granicach od 10-cio do 120-krotnej ilości kwasu w stosunku do skrobi.

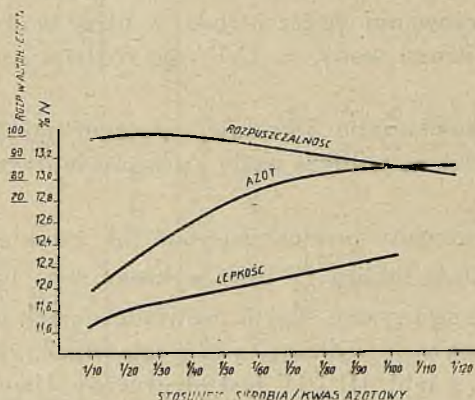
Stężenie kwasu wynosiło 96,26% HNO_3.

Temperatura 10°.

Czas trwania nitracji — 2 godz. Po upływie tego czasu nitroskrobię wytrącono wodą, poczem stabilizowano jak poprzednio.

Wyniki zestawione są w tabl. V i na wykresie (rys. 4).

Liczba azotowa wzrasta w miarę zwiększania ilości kwasu początkowo dosyć silnie, potem coraz słabiej. Dla stosunku skrobia-kwas azotowy mniejszego niż 1/80 zmiana liczby azotowej jest zupełnie nieznaczna.



Rys. 4.

Tablica V.

Nr. operacji	Stosunek skrobia: kw azotowy	% N	Lepkość woda = 100	Rozpuszczalność	
				Alk.-Eter	Aceton
16	1 : 10	11,99	56,8	99,89%	100,0%
17	1 : 20	12,21	60,2	100,00%	100,0%
18	1 : 30	12,39	60,8	98,93%	100,0%
19	1 : 40	12,60	61,5	99,16%	100,0%
20	1 : 50	12,76	63,6	99,73%	100,0%
21	1 : 60	12,84	65,2	94,67%	100,0%
22	1 : 80	13,02	68,3	87,40%	100,0%
23	1 : 100	13,07	71,3	80,28%	100,0%
24	1 : 120	13,11	—	78,15%	100,0%

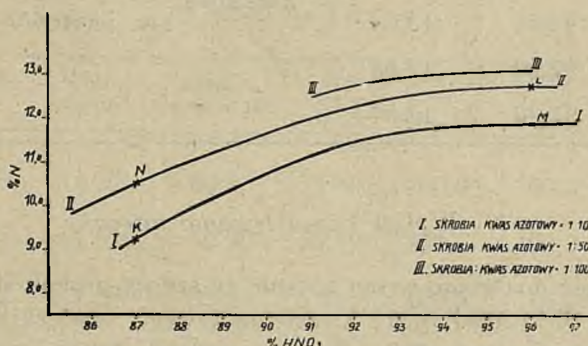
Poza tem lepkość i rozpuszczalność w alkoholo-eterze zmienia się w sposób taki sam, jak w doświadczeniach poprzednich: lepkość wzrasta ze wzrostem liczby azotowej, natomiast rozpuszczalność zmniejsza się.

Prócz badań podanych wyżej wykonano jeszcze szereg doświadczeń uzupełniających, dotyczących wpływu stężenia kwasu azotowego na przebieg nitracji.

Badanie polegało na szeregu nitracyj kwasem azotowym o rozmaitem stężeniu przy zachowaniu stosunku skrobi do kwasu

$$\frac{1}{50} \text{ i } \frac{1}{100}.$$

Wyniki daje tablica VI. Wykres — (rys. 5) daje nadto zestawienie liczby azotowej w trzech przypadkach: przy stosunku skrobi do kwasu $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{50}$ i $\frac{1}{100}$.



Rys. 5.

Porównanie trzech krzywych prowadzi do wniosku, że rozbieżność w liczbie azotowej jest największa przv bardziej rozcieńczonych kwasach. Wytłumaczyć to sobie można tem, że przy mniejszych ilościach wziętego kwasu rozcieńczenie w czasie nitracji jest silniejsze, co w następstwie obniża stężenie do granic, przy których prędkość reakcji estryfikacji maleje w stopniu bardziej znacznym.

Tablica VI.

Nr. operacji	% HNO_3 w kwasie nitrac.	% N w nitroskrobi	Uwagi
25	96,40	12,74	
26	94,51	12,61	
27	92,60	12,43	
28	90,53	11,73	
29	89,59	11,55	Stosunek $\frac{\text{skrobia}}{\text{kw. azotowy}} = \frac{1}{50}$
30	88,70	11,23	
31	88,10	10,94	
32	86,15	10,11	
33	84,92	9,47	
34	96,40	13,10	
35	96,26	13,08	
36	94,51	13,04	Stosunek $\frac{\text{skrobia}}{\text{kw. azotowy}} = \frac{1}{100}$
37	92,60	12,88	
38	91,20	12,57	

3. *Wpływ czasu trwania nitracji.*

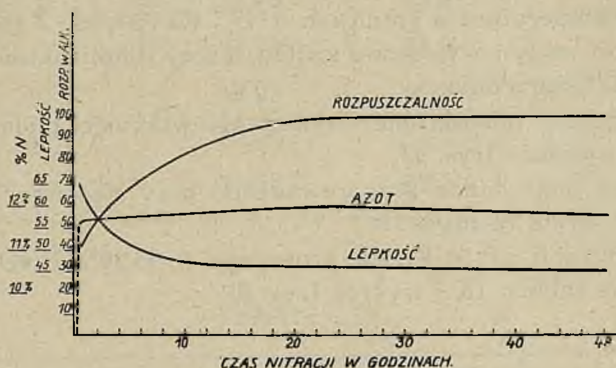
Badanie dokonano w ten sposób, że szereg próbek skrobi rozpuszczono w 10-krotnej ilości kwasu azotowego zawierającego 97,3% HNO_3 w temperaturze 20°. Po upływie określonego czasu roztwór wlewano do wody i nitroskrobię stabilizowano.

Czas trwania nitracji wynosił od ½ godz. do 48 godz.

Wyniki podane są na tablicy VII i wykresie (rys. 6).

Krzywa liczby azotowej pozwala na zorjentowanie się w prędkości reakcji. Najwyższy stopień nitracji osiąga się po upływie 24 godz., poczem zawartość azotu maleje, prawdopodobnie wskutek zachodzących reakcyj ubocznych: utlenienia i ewent. hydrolizy. Istnienie tych reakcyj ubocznych uwidacznia bieg krzywej wydajności, która osiąga maximum już po 4 godz., a następnie dość szybko zaczyna opadać.

Utleniające i hydrolizujące działanie kwasu azotowego daje się zauważyć również na lepkości, która stale maleje z biegiem czasu, mimo wzrostu liczby azotowej produktu. Tworzące się przytem produkty odznaczają się coraz większą rozpuszczalnością w alkoholu.



Rys. 6.

Tablica VII.

Nr. oper.	Czas nitracji	% N nitroskrobi	Lepkość woda = 100	Rozpuszczalność			Wydajność
				Alkohol	Alk.-Eter	Aceton	
39	½ godz.	11.60	64,8	38,48%	100,0%	100,0%	142,30%
40	1 godz.	11,63	60,9	45,19%	100,0%	100,0%	146,80%
41	2 godz.	11,68	55,2	51,16%	100,0%	100,0%	147,07%
42	4 godz.	11,66	53,7	—	100,0%	100,0%	149,60%
43	6 godz.	11,75	49,8	67,04%	100,0%	100,0%	145,10%
44	8 godz.	11,82	48,3	78,36%	100,0%	100,0%	143,51%
45	18 godz.	11,90	47,2	92,22%	100,0%	100,0%	136,61%
46	24 godz.	11,96	45,3	98,00%	100,0%	100,0%	134,15%
47	48 godz.	11,75	44.9	100.00 %	100,0%	100,0%	129.80%

4. *Wpływ temperatury nitracji.*

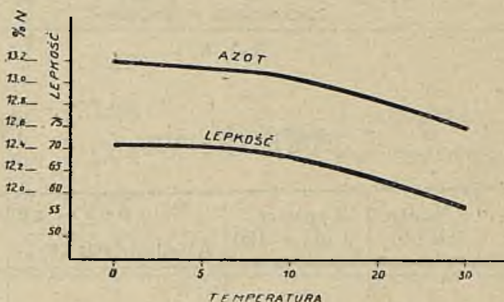
Badanie składało się z dwóch seryj. W jednej użyto kwasu azotowego, zawierającego 97,20% HNO_3 w stosunku do ilości skrobi równym 50.

Szereg próbek rozpuszczano w kwasie azotowym utrzymując określoną temperaturę w granicach $\pm$ 1°. Po upływie 2 godz. roztwór wlewano do wody i wytrącony azotan skrobi stabilizowano przez gotowanie jak poprzednio.

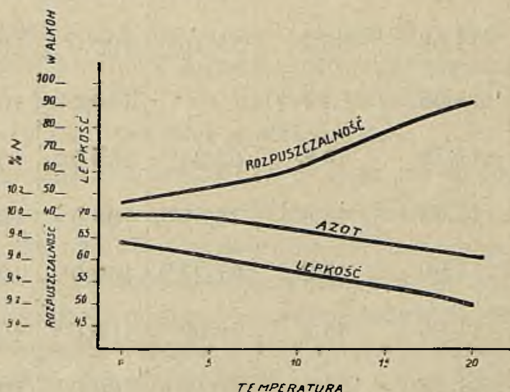
Otrzymane nitroskrobie wykazywały własności podane w tablicy VIII i wykresie (rys. 7).

Drugą serję badań przeprowadzono przy stosunku kwasu azotowego do skrobi równym 10.

Do nitracji użyto kwasu azotowego o 88,20% HNO_3. Wyniki przedstawia tablica IX i wykres (rys. 8).



Rys. 7.



Rys. 8.

Tablica VIII.

Nr operacji	Temperatura nitracji	% N w nitroskrobi	Lepkość woda = 100	Uwagi.
48	0°C	13,19	71,6	Stosunek $\frac{\text{skrobia}}{\text{kw. azotowy}} = \frac{1}{50}$
49	5°C	13,13	71,5	
50	10°C	13,08	68,3	
51	20°C	12,76	61,7	
52	30°C	12,57	57.3	

Tablica IX.

Nr. oper.	Temper. nitracji	% N nitroskrobi	Lepkość woda = 109	Rozpuszczalność		
				Alkohol	Alk.-Eter	Aceton
53	0°C	10,00	64,70	45,61%	100,0%	100,0%
54	5°C	9,95	61,20	53,10%	100,0%	100,0%
55	10°C	9,83	56,70	67,08%	100,0%	100,0%
56	10°C	9,71	53,50	79,26%	100,0%	100,0%
57	20°C	9,63	49,95	92,43%	100,0%	100,0%
58	30°C	Rozpuszcza się w wodzie w czasie stabilizacji.				
59	40°C					
60	50°C					

Jak można sądzić z porównania tablicy VIII i IX, w miarę zwiększenia temperatury estryfikacji prawdopodobnie rozwijają się też reakcje inne (np. utlenianie, hydroliza) prowadzące do rozbicia cząsteczki skrobi i dające produkty rozpuszczalne w wodzie, co w następstwie powoduje spadek wydajności i zmniejszenia lepkości.

Temperatura estryfikacji nie pozostaje też bez wpływu na liczbę azotową otrzymanych nitroskrobi. W granicach temperatur 0°—10° C. 10° C. zmiany liczby azotowej w zależności od temperatury nitracji są znacznie mniejsze ,niż w temperaturach wyższych.

5. *Wpływ wytrącania azotanu skrobi kwasem siarkowym.*

Badanie podzielono na dwie grupy według czasu działania czystego kwasu azotowego na skrobię albo mieszaniny kwasu siarkowego i azotowego na wytrącony azotan skrobi.

Tablica X.

Nr. operacji	Czas nitracji	% N w nitroskrobi	Lepkość woda = = 100	Rozpuszczalność		
				Alkohol	Alk.-Eter	Aceton
61	1/2 godz.	11,74	51,80	7,78%	79,6%	100,0%
62	1 „	11,87	51,01	—	89,3%	100,0%
63	2 „	11,92	50,05	8,89%	90,7%	100,0%
64	4 „	12,18	—	9,72%	95,6%	100,0%
65	6 „	12,58	47,80	11,35%	95,7%	100,0%
66	8 „	12,37	47,00	14,27%	94,7%	100,0%
67	18 „	12,30	45,91	35,13%	98,1%	100,0%
68	24 „	12,46	45,70	41,73%	99,2%	100,0%
69	48 „	11,61	45,30	93,52%	100,0%	100,0%

A. Zmienny czas nitracji.

Nitracja była prowadzona w sposób analogiczny do poprzednich. Skrobię rozpuszczano w 10-krotnej ilości kwasu azotowego o 97,3% HNO_3. Po upływie zmiennego czasu (od ½ g. do 48 g.) roztwór wkraplano do 400 g. kwasu siarkowego zawierającego 94,0% H_2SO_4, oziębionego uprzednio do 8⁰ C przy energicznem mieszaniu.

Wytrącający się produkt ma początkowo postać kleistą, stopniowo jednak twardnieje w miarę mieszania i rozbija się na drobne grudki. Po wlaniu całego roztworu nitroskrobi do kwasu siarkowego mieszano jeszcze 30 min., poczem wlewano wszystko do dużej ilości wody.

Po odsączeniu i przemyciu, nitroskrobia była następnie stabilizowana przez gotowanie w sposób poprzednio już podany.

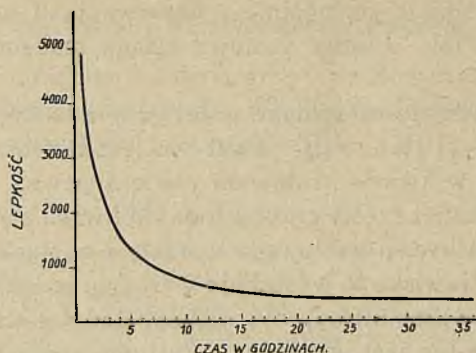
Wyniki badania otrzymanej nitroskrobi daje tablica X.

Wyniki zgadzają się ogólnie z obserwacjami poczynionemi poprzednio (tab. VII). Liczba azotowa osiąga maksimum po upływie 6 godz.

Zawartości azotu otrzymane w tej grupie badań naogół są wyższe niż w serji 3-ej (tab. VII). Fakt ten jest łatwo zrozumiały: roztwór nitroskrobi w kwasie azotowym zawiera pewną ilość wody, która zostaje w znacznej części przyłączona do kwasu siarkowego. Wskutek tego stężenie kwasu azotowego wzrasta i następuje *donitrowanie* azotanu skrobi. Zjawisko to występuje wyraźnie jednak dopiero w tych przypadkach, gdy czas nitracji był większy nad 4 godziny. Przy czasie krótszym różnica nie jest wyraźna. Wytłumaczenie tego znajdujemy znów w zmianach lepkości roztworu nitroskrobi w kwasie azotowym w funkcji czasu. Mianowicie bezpośrednio po rozpuszczeniu się skrobi w kwasie azotowym roztwór jest bardzo lepki i lepkość spada szybko z biegiem czasu. Doświadczenie wykazuje, że zmiana lepkości jest bardzo znaczna. (Tab. XI i wykres — rys. 9). Badano tu roztwór 20 g. skrobi w 200 g. kwasu azotowego — 97,3% HNO_3 w 20°.

Tablica XI.

Nr. operacji	Pomiar wykonano po upływie	Czas wypływu w sek.	Lepkość względna woda = 100
70	45 min.	1 338,2	4 730
71	1g.15 „	997,8	3 530
72	2 „ 00 „	768,4	2 720
73	3 „ 00 „	544,6	1 925
74	5 „ 40 „	324,4	1 110
75	6 „ 15 „	293,8	1 040
76	7 „ 30 „	252.8	894
77	11 „ 55 „	177,2	626
78	22 „ 55 „	119,4	422
79	24 „ 50 „	116,2	411
80	28 „ 00 „	106,8	378
81	36 „ 00 „	98,4	348
82	72 „ 00 „	76,4	220



Rys. 9.

Jeżeli lepkość jest duża, po zetknięciu się z kwąsem siarkowym następuje tylko częściowa koagulacja nitroskrobi ponieważ kleisty roztwór w kwasie azotowym źle się miesza z kwasem siarkowym. Tworzą się wówczas grudki, które składają się z kleistego roztworu w kwasie azotowym i powleczone są tylko zewnętrznie skoagulowaną warstwą. Kwas siarkowy dyfunduje do wnętrza bardzo wolno i reakcja donitrowania zachodzi również powoli.

Przy roztworze mało lepkim, jego zmieszanie z kwasem siarkowym jest bardziej dokładne i donitrowanie równomierniejsze.

B. Zmienny czas pobytu nitroskrobi po wytrąceniu kwasem siarkowym.

Do badania użyto 10-krotną ilość kwasu azotowego o 95,03% HNO_3.

Czas nitracji w kwasie azotowym wynosił 2 godz. w temperaturze 20°.

Wytrącano azotan skrobi kwasem siarkowym o 93,5% H_2SO_4 wziętym w ilości 10-krotnej w stosunku do skrobi.

Po upływie zmiennego czasu pobytu nitroskrobi w utworzonej mieszance kwasowej całą masę wlewano do dużej ilości wody i produkt stabilizowano.

Wyniki przedstawia tablica XII.

Zgodnie z danemi 4 godzinny pobyt nitroskrobi w mieszance kwasowej w zupełności pozwala na osiągnięcie maksimum donitrowania.

Pobyt nitroskrobi w mieszaninie kwasu azotowego z kwasem siarkowym nie wpływa na lepkość, natomiast zdaje się zlekka obniżać rozpuszczalność.

Użycie kwasu siarkowego wywołuje nadto wyraźne obniżenie stałości chemicznej produktu. Nitroskrobia wytrącona z roztworu w kwasie azotowym za pomocą samej wody jest bardziej stała. Obserwacja ta była zresztą dokonana już przez *Béchamp'a.*

Prawdopodobna przyczyna zjawiska leży w tworzeniu się mało stałych estrów skrobiowych kwasu siarkowego.

Tablica XII.

Nr. operacji	Czas pobytu w mieszanin. kw. azot i siark.	% N w nitroskrobi	Lepkość	Rozpuszczalność		
				Alkohol	Alk.-Eter	Aceton
83	1 godz.	12.03	49,13	10,93%	93,7%	100,0%
84	2 „	12,15	49,12	9,08%	93,1%	100,0%
85	4 „	12.67	49,14	4,14%	—	100,0%
86	6 „	12,65	49,08	6,76%	91,7%	100,0%
87	18 „	12,65	48,54	7,97%	89,8%	100,0%

II. NITRACJA MESZANKAMI KWASU AZOTOWEGO Z KWASEM SIARKOWYM.

Przy otrzymywaniu estrów kwasu azotowego takich jak nitroceluloza, nitrogliceryna i t. p. stosowane są w praktyce mieszanki nitrujące składające się z kwasu azotowego i siarkowego.

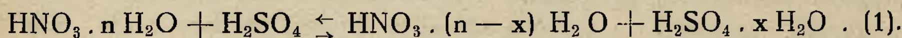
Kwas siarkowy odgrywa tu przedewszystkiem rolę czynnika, wiążącego wodę, która wydziela się w czasie estryfikacji.

Tę rolę wyjaśniła gruntowna praca *Sapożnikowa* [37]) nad mieszankami nitracyjnemi, prężnością pary HNO_3 w tych mieszankach i ich zdolnością estryfikacji. Prace te częściowo stykają się z pracami szeregu autorów nad wododzianami kwasu azotowego [38]).

[37]) *A. Saposchnikow.* Z. phys. Ch. *49,* 697 (1904); *51,* 609 (1905); *53,* 225 (1905); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. *1,* 453 (1906). *4,* 441 (1909). Polemika w sprawie tych badań: *Kullgren.* Z ges. Schiess-Sprengstoffw. *3,* 146 (1908); *A. Saposchnikow 4,* 441 (1909).

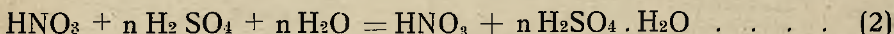
[38]) *S. U. Pickering.* J. Chem. Soc. *63,* 490 (1893). *F. W. Küster* i *R. Kremann.* Z. anorg. Ch. *41,* 1 (1904).

Z badań powyższych wynika, że rola kwasu siarkowego w mieszance nitrującej polega na zdolności tworzenia wodzianu tego kwasu $H_2SO_4 . H_2O$ kosztem wody zawartej w kwasie azotowym. Ustala się przytem równowaga według równania:



$$HNO_3 . n H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 . (n - x) H_2O + H_2SO_4 . x H_2O \quad . \ (1).$$

W miarę dodawania kwasu siarkowego do mieszaniny kwasu azotowego i wody, kwas azotowy traci stopniowo swą wodę. W chwili, gdy ilość moli kwasu siarkowego zrówna się z ilością moli wody, kwas azotowy traci ją całkowicie:



$$HNO_3 + n H_2SO_4 + n H_2O = HNO_3 + n H_2SO_4 . H_2O \quad . \ . \ . \ . \ (2)$$

Taki przebieg zjawiska możliwy jest dzięki temu, że kwas siarkowy silniej wiąże wodę niż kwas azotowy.

Jak wykazują badania *Sapożnikowa,* obecność w mieszance kwasu azotowego bezwodnego HNO_3 zapewnia przebieg nitracji w stopniu najbardziej intensywnym. Zachodzi to wówczas, gdy mamy do czynienia z równoważnemi ilościami wody i kwasu siarkowego.

Stosowanie mniejszej ilości kwasu siarkowego powoduje tworzenie się wodzianów kwasu azotowego ($HNO_3 . H_2O$ i $HNO_3 . 3H_2O$), których zdolność estryfikacyjna jest bardzo mała.

Znaczne zwiększenie ilości kwasu siarkowego może znów wywołać reakcję tworzenia się bezwodnika azotowego N_2O_5.

Badanie prężności par HNO_3 w mieszankach H_2SO_4 — HNO_3 — H_2O pozwoliły temu autorowi na ustalenie zależności, jaka istnieje między prężnością par HNO_3 a postacią, pod jaką kwas azotowy występuje w mieszance.

Mianowicie: maksimum prężności par odpowiada bezwodnemu HNO_3, mniejszą prężność wykazuje HNO_3 występujący pod postacią $HNO_3 . H_2O$, jeszcze mniejszą — $HNO_3 . 3 H_2O$.

Oznaczając graficznie zależność prężności par HNO_3 od składu mieszanki nitrującej oraz zależność zdolności nitracyjnej celulozy od tegoż układu, *Sapożnikow* dostrzega, że bieg krzywych prężności par HNO_3 i stopnia nitracji celulozy jest bardzo zbliżony do siebie.

Pozwala to autorowi na wypowiedzenie poglądu, że zdolność nitracyjna mieszanek zależna jest od prężności par HNO_3 w mieszankach.

Rola kwasu siarkowego przy nitracji nie ogranicza się jednak do wiązania wody.

Zwiększenie ilości kwasu siarkowego powoduje również obniżenie estryfikacyjnej zdolności mieszanki nitrującej, a to wskutek zmydlającego działania kwasu siarkowego na utworzony ester, na co wskazywał już *Berl i Klaye* [39]).

Kwas siarkowy pozatem oddziaływa i czysto chemicznie, tworząc estry mieszane siarczano-azotany, wreszcie powoduje wspomniane już reakcje hydrolizy.

Celem drugiej grupy badań nad otrzymywaniem nitroskrobi jest rozwiązanie zagadnienia zależności liczby azotowej i innych własności nitroskrobi od składu mieszanki nitracyjnej.

Badanie właściwe rozpoczęto od kilku doświadczeń pomocniczych, których celem było ustalenie warunków, w jakich miały być dokonywane nitracje.

Przedewszystkiem starano się wyjaśnić, jaki wpływ na liczbę azotową ma ilość kwasu nitracyjnego. W tym celu przeprowadzono szereg nitracyj różnemi ilościami mieszanki mającej skład:

64,06% H_2SO_4 ;
23,42% HNO_3 ;
11,90% H_2O;
0,62% NO_2.

Czas nitracji, licząc jak zwykle od chwili rozpoczęcia nasypywania skrobi do kwasu, wynosił 1 godzinę, poczem znitrowany produkt odsączano od kwasu i stabilizowano zwykłym sposobem.

Chcąc jednocześnie poznać, jak w czasie nitracji zmienia się skład kwasu, analizowano kwas ponitracyjny.

Wyniki podaje tablica XIII.

Z badań tych wynika, że różnica między liczbą azotową przy stosunku kwas/skrobia wynoszącym 50 a 100 jest niewielka, co tłumaczy się też nieznaczną różnicą w składzie kwasu ponitracyjnego w obu przypadkach.

Wobec tego, jak również w celu zbliżenia się do warunków panujących w praktyce, przy nitracji celulozy, zatrzymano się na 50-krotnej ilości kwasu.

Drugim tematem badań pomocniczych było ustalenie czasu nitracji.

---

[39]) *E. Berl* i *R. Klaye*. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 2, 403 (1907).

Tablica XIII.

Stosunek Skrobia / kw. azotowy	Skład mieszanki ponitracyjnej				% N w nitroskrobi
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	NO_2	
1 : 10	69.27	13.03	17.10	0,59	11.85
1 : 20	66.99	17,57	14.71	0,53	12.79
1 : 50	65.18	21.38	12.88	0,56	13.18
1 : 100	65.07	22.23	12.26	0,54	13.23

Tablica XIV.

Nitroskrobia otrzymana działaniem	Czas nitracji						
	1/2 g.	1 g.	2 g.	4 g.	8 g.	12 g.	24 g.
mieszanki A.	12.94% N	13.14% N	13.22% N	13.21% N	13.17% N	13.13% N	13.10% N
mieszanki B.	11.87% N	11.93% N	11.90% N	11.82% N	11.60% N	11.60% N	11.58% N

W tym celu przeprowadzono szereg nitracyj mieszankami nitracyjnemi A i B stosując zmienny czas nitracji. Skład użytych mieszanek był następujący:

Mieszanka A:	Mieszanka B:
68,17% H_2SO_4	62,01% H_2SO_4
24,05% HNO_3	23,40% HNO_3
7,18% H_2O	14,59% H_2O

Zależność liczby azotowej od czasu nitracji podaje tablica XIV.

Z danych tych wynika, że nitroskrobia osiąga maksymalną zawartość azotu w czasie nie dłuższym, niż jedna lub dwie godziny. Czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej liczby azotowej nitroskrobi nie zależy jedynie od szybkości reakcji estryfikacji, ale też od szybkości reakcyj ubocznych (denitracja, utlenienie, hydroliza — tworzenie się siarczanów i t. p.).

Stąd też wynika, że czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej liczby azotowej nie jest jednolity dla wszystkich mieszanek nitracyjnych, lecz zależy od ich składu.

Ponieważ w pracy naszej chodziło przedewszystkiem o otrzymanie danych porównawczych, przyjęto do wszystkich następnych operacyj czas nitracji jednolity, równy jednej godzinie.

Dla większości mieszanek czas ten równy jest — bądź też bardzo mało odbiega od czasu potrzebnego do osiągnięcia maksymalnej liczby azotowej.

Ostatecznie we wszystkich doświadczeniach, które miały na celu ustalenie wpływu składu mieszanki nitrującej na własności azotanu skrobi, zastosowano warunki pracy następujące.

Wysuszoną (jak w I grupie badań) skrobię wsypywano do mieszanki nitrującej wziętej w ilości 50-krotnej. Temperatura wynosiła 10—12°. Czas nitracji — 1 godz. Przez cały czas nitracji było czynne mieszadło mechaniczne.

Po upływie 1 godziny odsączano nitroskrobię od mieszanki ponitracyjnej na szamotowym sączku. O ile nitroskrobia w czasie nitracji przeszła do roztworu w mieszance nitracyjnej (co zachodziło przy mieszankach ubogich w kwas siarkowy), to produkt znitrowany wytrą-

cano przez wlewanie roztworu do zimnej wody (jak w części I pracy niniejszej).

Nitroskrobia oddzielona od kwasu była następnie stabilizowana w sposób poprzednio już stosowany (czterokrotne gotowanie po 2 godz. w wodzie i przemywanie roztworem sody).

Po wysuszeniu analizowano ją, oznaczając:

zawartość azotu,
lepkość roztworu acetonowego,
rozpuszczalność w alkoholo-eterze i acetonie.

W tych przypadkach, gdy nitroskrobia była oddzielona od kwasu ponitracyjnego bezpośrednio po nitracji, przez odsączanie, dokonywana była analiza kwasu ponitracyjnego.

Analizy te miały na celu dokładniejsze poznanie zależności liczby azotowej produktu od składu mieszanki nitrującej. Jak wykazały bowiem znane badania *Berl'a i Klaye'a*[40]) liczba azotowa nitrocelulozy przy ustalonej równowadze zależy przedewszystkiem od składu mieszanki nitrującej w danej chwili, co znów ściśle wypływa z charakteru reakcji tworzenia się nitrocelulozy (reakcji estryfikacji).

W tych razach, gdy nitroskrobia rozpuszczała się w kwasie nitrującym częściowo lub całkowicie, analiza kwasu ponitracyjnego dawała wyniki bardzo niepewne ze względu na konieczność wprowadzania poprawek na nitroskrobię, obecną w kwasie. Wobec tego pominięto określanie składu kwasu ponitracyjnego w tych przypadkach.

Obliczenie składu kwasu ponitracyjnego ze składu kwasu nitrującego, ilości reagujących substancyj i liczby azotowej nitroskrobi również nie dawało wyników dokładnych wskutek reakcyj ubocznych występujących dosyć silnie, szczególnie w mieszankach o dużej zawartości wody.

Wyniki badań podaje tablica XV.

Tablica zawiera skład mieszanki nitracyjnej, wyrażonej w procentach wagowych oraz procentach cząsteczkowych. Następnie poda-

---

[40]) *E. Berl* i *R. Klaye* loc. cit.
Również: *E. Berl* i *Berkenfeld*. Z. angew. Ch. *41*, 130 (1928);
E. Berl i *G. Rueff*. Cellulosechemie *12*, 55 (1931).

je znak mieszanki nitracyjnej, przez który rozumiemy konwencjonalnie przyjęte oznaczenie mieszanki zawierające liczby najbardziej charakterystyczne: zawartość procentową wody i wartość stosunku kwasu siarkowego do azotowego, przy $HNO_3 = 1.0$ [41]).

Dalej oznaczono zachowanie się nitroskrobi wobec kwasu: w tych przypadkach, gdy nitroskrobia rozpuszczała się w kwasie całkowicie, oznaczono to znakiem „R"; gdy rozpuszczenie było częściowe — „P"; nitroskrobia nie rozpuszczająca się w kwasie — „N".

Wreszcie podane są wyniki analizy otrzymanych azotanów skrobi i ostatecznie — skład kwasów ponitracyjnych.

Obserwacje ogólne poczynione na podstawie tych doświadczeń dają się streścić w sposób następujący:

Przy nitracji mieszankami zawierającemi więcej niż 20% wody nitracja zachodzi bardzo nieregularnie, z małą wydajnością. Otrzymany produkt rozpuszcza się częściowo w gorącej a nawet zimnej wodzie, co tłumaczy się dużą ilością produktów hydrolizy i utlenienia skrobi, tworzących się pod wpływem rozcieńczonych kwasów.

Pewne nieregularności zauważono również przy stosowaniu mieszanek o dużej zawartości kwasu siarkowego. Skrobia rozpuszcza się w takiej mieszance częściowo lub całkowicie, poczem woda nie wytrąca żadnej substancji z tego roztworu. Wytłumaczyć to możemy tworzeniem się siarczanu skrobi, rozpadającego się dalej na skrobię rozpuszczalną. Obecność tej ostatniej łatwo było wykryć zapomocą reakcji jodem.

Wobec tego, badania właściwe dotyczyły mieszanek nitrujących, których skład wahał się w granicach:

od 0% do 22% wody
„ 15% „ 100% HNO_3
„ 0% „ 75% H_2SO_4.

Największa wartość stosunku $\frac{H_2SO_4}{HNO_3}$ nie przekraczała $\frac{4.6}{1}$

---

41) *Brunswig.* Z. ges. Schiess—Sprengstoffw *23*, 384 (1928).

Tablica XV.

1	2			3			4		5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag.)			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej		Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki ponitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	HNO_3	H_2SO_4	H_2O				% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
1	14,45	70.94	14.61	13,01	41.02	45.97	14.61	$\frac{4.91}{1}$	N	11,18	100.00	—	—	—	—
2	15.05	72.76	12.19	18,93	59.03	22.04	12.19	$\frac{4.83}{1}$	N	9.95	99.06	—	12.89	73.94	13 17
3	15.33	64.52	20.15	12.01	32.57	55.42	20.15	$\frac{4.21}{1}$	N	8.69	100.00	53.7	13,92	65.43	20.65
4	18.82	64.16	17.02	15,70	34.48	49.82	17,02	$\frac{3.41}{1}$	N	11.28	100.00	62.6	17,65	65.14	17.21
5	22.12	73.10	4.78	25.78	54.73	19.47	4.78	$\frac{3.31}{1}$	N	12.92	95.37	54.2	20,86	73,92	5.22
6	22.13	68.74	8.73	23.28	45,34	31.38	8.73	$\frac{3.11}{1}$	N	13.09	94,16	54.1	20,10	69,87	10,03
7	25.21	74.07	0.19	34.33	64.81	0.86	0.19	$\frac{2.94}{1}$	N	10.67	98.74	59.1	23,08	75.47	1.45
8	24.90	68.84	6.26	27.35	48.62	24 03	6,26	$\frac{2.76}{1}$	N	13.10	92.61	54.1	23.10	69.04	7.86
9	24.54	66,84	8.29	25.39	44.52	30.09	8.29	$\frac{2.75}{1}$	N	12.84	93.41	54.5	22.47	67.65	9.88

10	23.00	64.02	12.98	20.98	37.56	41.46	12.98	2.78/1	N	12.72	98.56	56.1	20.94	64.80	14.26
11	20.88	57.96	20.71	15.97	28.53	55.50	20.71	2.76/1	N	8.18	98.73	50.8	19.57	58.28	22.15
12	22.73	59.67	17.01	18.81	31.78	49.39	17.01	2.64/1	N	11.07	100.00	60.9	20.49	61.30	18.21
13	26.54	64.00	9.46	26.33	40.83	32.84	9.46	2.41/1	N	13.15	77.67	58.2	24.37	65.51	10.12
14	25.98	61.26	12.76	23.61	35.81	40.57	12.76	2.36/1	N	12.94	98.88	58.6	23.72	62.66	13.62
15	32.32	63.24	4.46	36.51	45.51	17.58	4.46	1.95/1	N	13.28	78.14	55.0	29.88	64.96	5.16
16	32.12	61.59	6.29	34.25	42.26	23.48	6.29	1.91/1	N	13.20	85.12	54.7	29.88	62.99	7.13
17	29.27	57.16	13.57	25.78	32.39	41.83	13.57	1.95/1	N	12.60	98.45	56.3	26.80	58.20	15.00
18	28.62	54.65	16.73	23.41	28.71	47.88	16.73	1.91/1	N	11.66	98.73	59.4	26.17	56.06	17.77
19	35.10	60.74	4.16	39.55	44.03	16.42	4.16	1.73/1	N	13.31	82.68	54.0	33.56	61.66	4.78
20	37.54	57.11	5.35	40.36	39.48	20.14	5.35	1.52/1	N	13.25	79.49	55.6	35.34	58.54	6.12

1	2			3			4		5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag.)			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej		Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki ponitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	HNO_3	H_2SO_4	H_2O				% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
21	35.05	55.05	9.90	33.35	33.65	32.99	9.90	$\frac{1.57}{1}$	N	13.16	94,65	58.5	32.79	56.61	10.60
22	33.35	51.92	14,73	28.19	28.19	43.60	14.73	$\frac{1.55}{1}$	N	12.43	98.49	55.9	31.13	53,28	15.59
23	38.02	56.85	5.13	41,93	40.34	17.73	5.13	$\frac{1.49}{1}$	N	13.32	93.87	52.6	35,92	57,29	6.79
24	36.75	53.92	9.31	35.34	33.33	31.33	9.31	$\frac{1.47}{1}$	N	13.17	81.94	52,9	34.30	55.26	10.44
25	34.97	48.51	16.82	28.03	24.79	47.17	16.82	$\frac{1.38}{1}$	N	11.70	96.39	63.6	32.89	49.73	17.38
26	42.10	52,15	5.75	43.97	35.02	21.01	5.75	$\frac{1.24}{1}$	N	13.32	80.52	54.2	39.48	54.06	6.46
27	40,94	49.80	9,24	38.86	30.42	30.72	9.24	$\frac{1.21}{1}$	N	13.09	93.89	53.9	38.25	50.60	11.15
28	39.40	48.40	12.20	34.81	27.46	37.71	12.20	$\frac{1.22}{1}$	N	12.86	98.90	56.7	37.14	50.01	13.05
29	39.45	48.12	12.43	34.65	27.17	38.18	12.43	$\frac{1.23}{1}$	N	12.84	100.00	55.1	36.67	49.27	14.06

30	38.03	46.77	15.20	31.34	24.79	43.86	15.20	$\frac{1.22}{1}$	N	12.22	100.00	59.2	35.83	48.07	16.00
31	36.25	45.00	18.75	27.71	22.12	50.16	18.75	$\frac{1.24}{1}$	N	10.15	100.00	57.3	34.11	46.52	19.37
32	48.54	51.08	0.48	57.98	39.99	2.03	0.48	$\frac{1.11}{1}$	N	13.23	87.11	54.0	46.83	52.01	1.16
33	47.30	49.24	3.46	51.93	34.76	13.29	3.46	$\frac{1.04}{1}$	N	13.22	84.64	53.1	45.07	50.64	4.39
34	47.70	48.25	4.05	51.35	33.37	15.26	4.05	$\frac{1.01}{1}$	N	13.27	79.64	52.4	45.49	49.44	5.07
35	45.90	46.28	7.82	44.55	28.88	26.56	7.82	$\frac{1.01}{1}$	N	13.13	93.49	54.7	43.61	47.75	8.64
36	44.03	44.73	11.24	39.26	25.64	35.10	11.24	$\frac{1.02}{1}$	N	12.91	96.15	56.1	41.92	46.13	11.95
37	41.83	42.36	15.81	33.61	21.89	44.50	15.81	$\frac{1.01}{1}$	N	12.11	100.00	60.1	39.54	43.79	16.67
38	45.47	43.37	11.16	40.44	24.78	34.77	11.16	$\frac{0.95}{1}$	N	12.77	98.47	54.0	42.97	44.45	12.58
39	45.65	42.98	11.37	40.38	24.43	35.19	11.37	$\frac{0.94}{1}$	N	12.81	98.57	54.5	43.11	44.28	12.61
40	45.12	40.12	14.76	36.82	21.03	42.15	14.76	$\frac{0.88}{1}$	N	12.46	100.00	59.9	42.58	41.97	15.45

1	2			3			4		5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag.)			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej		Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki ponitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	HNO_3	H_2SO_4	H_2O				% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
41	51.12	44.15	4.73	53.22	29.53	17.25	4.73	$\frac{0.86}{1}$	N	13.04	95.02	54.1	48.62	45.65	5.73
42	50.57	43.08	6.35	51.10	27.73	21.17	6.35	$\frac{0.85}{1}$	N	13.24	77.64	52,4	49.09	43.74	7.17
43	49.22	42.02	8.76	46.05	25.24	28.71	8.76	$\frac{0.85}{1}$	N	13.15	82.14	54.0	46.50	43.62	9.88
44	48.39	41.34	10.27	43.66	23.93	32.41	10.27	$\frac{0.85}{1}$	N	13.10	92.15	54.7	47.15	42.51	10,64
45	48.30	40.15	11.55	42.18	22.52	35.29	11.55	$\frac{0.83}{1}$	N	12,99	96.99	52.8	44.76	43.13	12.10
46	55.23	39.26	5.51	55.39	25.24	19.36	5.51	$\frac{0.71}{1}$	N	13.21	85.15	54.3	53.30	40.67	6.02
47	53.20	38.05	8.75	49.13	22.58	28.29	8.75	$\frac{0.71}{1}$	N	13.04	94.89	54.2	51.62	39.51	8.77
48	49.93	35.33	15.74	39.10	17.76	43.14	15.74	$\frac{0.71}{1}$	N	12.18	100.00	62,4	47.95	36.21	15.74
49	47.71	34.08	18.21	35.67	16.68	47.64	18.21	$\frac{0.71}{1}$	N	9.53	100.00	55.1	46.02	35.13	18.85

50	57.60	38.68	3.72	60.36	26.02	13.60	3.72	0.67/1	N	13.28	74.38	51.8	55.90	39.11	4.99
51	52.85	30.68	16.47	40.56	15.15	44.28	16.47	0.58/1	N	11.27	99.73	59.1	51.01	32.12	16.87
52	59.96	33.83	6.21	57.96	21.02	21.02	6.21	0.56/1	N	13.24	75 27	60.1	57.77	35.25	6.98
53	58.61	31.89	9.50	52.16	18.23	29.61	9.50	0.54/1	N	12.97	96.54	58.2	56.39	33.27	10.34
54	67.07	30.00	2.93	69.46	19.97	10.57	2.93	0.45/1	N	13.23	75.15	52.4	65.71	31.12	3.17
55	62.82	28,54	8.64	56.39	16.45	27.14	8.64	0.45/1	N	12.97	95.98	56.0	61.21	29.83	8.96
56	59.10	26.73	14.17	46.98	13.62	39.40	14.17	0.45/1	N	11.21	100.00	61.1	57.62	27.01	15.37
57	56.20	25.52	18.28	41.17	11.99	46.84	18.28	0.45/1	N	9.09	100.00	52.2	55.03	26.16	18.81
58	67.72	25.78	6.50	63.25	15.49	21.26	6.50	0.38/1	N	13.00	97.34	54.3	66.39	33.27	10.34
59	65.26	25.09	9.65	56.65	14.02	29.33	9.65	0.38/1	N	12.84	100.00	56.3	64.02	26.02	9.96
60	63.00	24.24	12.76	51.15	12.63	36.22	12.76	0.38/1	N	11,03	100.00	59.6	61.63	25.28	13.09

1	2			3			4		5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag.)			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej		Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki nitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	HON_3	H_2SO_4	H_2O				% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda = = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
61	59.25	22.48	18.25	43.04	10.48	46.27	18.27	$\frac{0.38}{1}$	N	8.80	100.00	52.3	58.07	23.23	18.70
62	72.20	24.66	3.14	72.96	15.97	11.07	3.14	$\frac{0.34}{1}$	N	12.80	96.71	54.6	69.83	25.37	4.80
63	69.52	24.92	5.56	66.21	15.25	18.54	5.56	$\frac{0.35}{1}$	N	12.98	96.19	56.6	68.29	25.47	6.24
64	66.60	23.42	9.98	57.17	12.87	29.96	9.98	$\frac{0.35}{1}$	N	11.97	100.00	60.2	63.92	24.38	11.70
65	64.80	23.31	11.89	53.41	12.31	34.28	11.89	$\frac{0.36}{1}$	N	11.38	100.00	61.7	63.55	24.11	12.34
66	59.09	22.35	18.56	42.67	10.38	46.95	18.56	$\frac{0.37}{1}$	P	8.80	100.00	53.3	—	—	—
67	76.31	21.15	2.54	77.28	13.52	9.00	2.54	$\frac{0.27}{1}$	N	13.17	92.13	53.4	75.02	21.87	3.11
68	73.50	19.97	6.53	67.35	11.72	20.92	6.53	$\frac{0.27}{1}$	N	12.75	98.05	53.9	72.13	21.06	6.81
69	71.00	19.20	9.80	60.39	10.45	29.15	9.80	$\frac{0.27}{1}$	N	12.60	100.00	57.5	69.77	20.22	10.01

70	67.31	19.33	13.36	53.21	9.81	36.97	13.36	$\frac{0.28}{1}$	N	10.31	100.00	58.1	66.16	20.08	13.76
71	65.00	17.83	17.17	47.63	8.36	44.01	17.17	$\frac{0.27}{1}$	P	8,92	100.00	52.3	—	—	—
72	77.60	18.16	4.24	74 57	11.20	14.23	4.24	$\frac{0.23}{1}$	N	11.81	—	—	—	—	—
73	78.02	17.75	4.23	74.88	10.93	14.19	4.23	$\frac{0.227}{1}$	N	12.03	—	—	—	—	—
74	71.30	16.06	12.64	56,67	8.16	35.17	12.64	$\frac{0.225}{1}$	P	10.64	—	—	—	—	—
75	79.59	16.47	3.94	76.54	10.18	13.27	3.94	$\frac{0.21}{1}$	N	12.41	100.00	56.4	78.18	17.33	4.49
76	75.75	15.82	8.43	65.66	8.79	25.54	8.43	$\frac{0.21}{1}$	N	10.78	98.07	57.8	74.39	16.99	8.62
77	71.85	15.01	13.14	56.36	7.56	36.08	13.14	$\frac{0.21}{1}$	R	9.42	100.00	54.3	—	—	—
78	72.10	15.21	12.69	57.10	7.73	35.17	12.69	$\frac{0.21}{1}$	P	10.36	—	—	—	—	—
79	69.15	14.41	16.44	50.85	6.81	42,32	16.44	$\frac{0.21}{1}$	P	8.76	100.00	50.2	—	—	—
80	79.10	15.81	5.09	73.22	9.57	17.61	5.09	$\frac{0.20}{1}$	N	12.10	—	—	—	—	—

1	2			3			4		5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag.)			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej		Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki ponitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	NHO_3	H_2SO_4	H_2O				% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda = = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
81	79.77	14.00	6.23	72.18	8.09	19.72	6.23	$\frac{0.17}{1}$	N	11.21	100.00	61.1	—	—	—
82	82.40	14.05	3.55	79.35	8.68	11.96	3.55	$\frac{0.17}{1}$	N	12.42	98.73	58.8	—	—	—
83	75.92	13.28	10.80	62.11	6,95	30.92	10.80	$\frac{0.17}{1}$	P	10.34	95.14	55.9	—	—	—
84	73.12	13.07	13.81	56.33	6.46	37.21	13.81	$\frac{0.17}{1}$	R	9.19	100.00	52.4	—	—	—
85	89.30	8.05	2.65	86.08	4.98	8.93	2.65	$\frac{0.09}{1}$	P	12.68	98.63	56.1	—	—	—
86	85.10	7.78	7.12	73.98	4.34	21.67	7.12	$\frac{0.09}{1}$	P	11.41	100.00	60.7	—	—	—
87	81.51	7.42	11,07	65.20	3.79	31.01	11.07	$\frac{0.09}{1}$	P	10.45	100.00	57.3	—	—	—
88	77.23	7.12	15.65	53.53	3.55	42.92	15.65	$\frac{0.09}{1}$	P	8.91	100.00	51.9	—	—	—
89	94.28	3.98	1.74	91.67	2.45	5.88	1.74	$\frac{0.04}{1}$	P	12.81	97.15	57.1	—	—	—

90	91.20	3.82	4.98	82.12	2.21	15.66	4.98	0.04/1	P	12.34	83.72	58.5	—	—	—
91	89.62	3.78	6.60	77.87	2.09	20.04	6.60	0.04/1	R	11.68	95.07	63.2	—	—	—
92	85.41	3.51	11.08	67.54	1.79	30.67	11.08	0.04/1	R	10.56	97.05	59.1	—	—	—
93	82.48	3.48	14.04	61.62	1.65	36.72	14.04	0.04/1	R	9.19	100.00	50.8	—	—	—
94	80.01	3.46	16.53	57.13	1.57	41.29	16.53	0.04/1	R	8.71	100.00	48.0	—	—	—
95	97.76	—	2.24	92.56	—	7.44	—	—	R	12.74	99.76	64.0	—	—	—
96	96.40	—	3.60	88.45	—	11.55	—	—	R	12.63	99.89	61.3	—	—	—
97	94.50	—	5.50	83.11	—	16.89	—	—	R	12.38	99.94	58.0	—	—	—
98	92.60	—	7.40	78.13	—	21.87	—	—	R	11.93	100.00	55.9	—	—	—
99	90.53	—	9.47	73.20	—	26.80	—	—	R	11.25	100.00	55.0	—	—	—
100	89.59	—	10.41	71.10	—	28.90	—	—	R	10.87	100.00	53.8	-	—	—

1	2			3			4	5	6			7		
Nr. operacji	Skład mieszanki nitracyjnej (wag).			Skład mieszanki nitracyjnej (molowo)			Znak mieszanki nitracyjnej	Zachowanie się podczas nitracji	Własności nitroskrobi			Skład mieszanki ponitracyjnej		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	HNO_3	H_2SO_4	H_2O			% N	Rozp. Alk. Eter.	Lepk. woda= = 100	HNO_3	H_2SO_4	H_2O
101	88.70	—	11.30	69.18	—	30.82	—	R	10.53	100.00	52.5	—	—	—
102	88.10	—	11.90	67.89	—	32.11	—	R	10.18	100.00	51.1	—	—	—
103	86.15	—	13.85	63.99	—	36.01	—	R	9.30	100.00	49.9	—	—	—
104	84.92	—	15.08	61.67	—	38.33	—	R	8.63	100.00	48.1	—	—	—

Tablica XVI zestawia mieszanki kwasowe ułożone w kilkanaście grup różniących się między sobą stosunkiem $\frac{H_2SO_4}{HNO_3}$, w kolejności zmniejszających się wartości tych stosunków.

Tablica XVI.

Mieszanki nitracyjne oznaczone Nr. operacyj:	Wartość stosunku $H_2SO_4 : HNO_3$
8 — 10	2,76 : 1
15 — 18	1,91 : 1
20 — 22	1,55 : 1
26 — 31	1,22 : 1
33 — 37	1,01 : 1
41 — 45	0,85 : 1
46 — 48	0,71 : 1
54 — 57	0,45 : 1
58 — 61	0,38 : 1
62 — 66	0,36 : 1
67 — 71	0,27 : 1
75 — 79	0,21 : 1
81 — 84	0,17 : 1
85 — 88	0,09 : 1
89 — 94	0,04 : 1

W tych przypadkach, gdy jedna grupa składa się z kilku mieszanek nitrujących różniących się zawartością wody, obserwujemy wzrost liczby azotowej w miarę obniżenia zawartości wody. Mamy więc zjawisko analogiczne do stwierdzonego przy nitracji celulozy [42]).

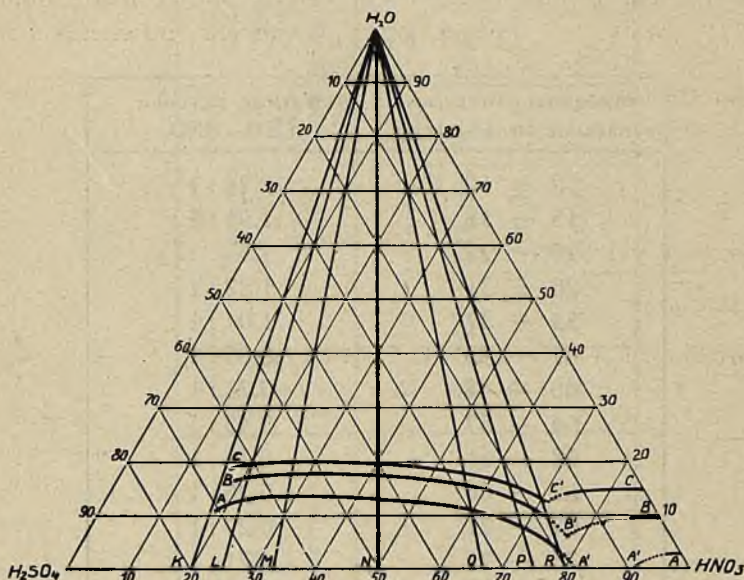
Znaczne obniżenie zawartości wody może jednak w pewnych wypadkach (np. NNr. 7, 41, 62) wpłynąć na obniżenie liczby azotowej. Zjawisko to było zanotowane i dla nitrocelulozy [43]).

W celu graficznego przedstawienia całokształtu zależności liczby azotowej od składu mieszanki nitracyjnej zastosowano wykres trójkątny — rys. 10. Na wykresie tym mamy możność oznaczenia składu każdej mieszanki trójskładnikowej. Umieszczając na powierz-

[42]) *G. Lunge* i *J. Bebié. Z.* angew. Ch. *14.* 486 (1901).

[43]) *A. Sapożnikow.* Z ges. Schiess-Sprengstoff. *4.* 462 i nast. (1909).

chni trójkąta punkty odpowiadające danym mieszankom nitrującym z oznaczeniem liczby azotowej nitroskrobi otrzymanej tą mieszanką i łącząc punkty o tej samej zawartości azotu, otrzymujemy krzywe



Rys. 10.

zależności liczby azotowej od składu mieszanek, na wzór wykresu, podanego po raz pierwszy przez *Sapożnikowa*[44]) dla nitrocelulozy.

Wzięto pod uwagę trzy zasadnicze krzywe odpowiadające azotanom skrobi, według wzorów *Mühlhäuser'a*[45]), z uwzględnieniem nadto *trójnitroskrobi* o zawartości 9,15% N.

Wykres podaje 4 obszary na trójkącie:

1-o, obszar ograniczony osią mieszanek bezwodnych (H_2SO_4 — HNO_3) a krzywą AA, odpowiadający najsilniej znitrowanej skrobi, której zawartość azotu przekracza 12,75%,

2-o, obszar między krzywą AA a BB, odpowiadający azotanowi o 11,1% — 12,75% N,

---

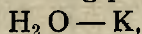
[44]) *A. Sapożnikow.* Z ges. Schiess-Sprengstoffw. *1.* 453 (1906).

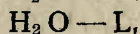
[45]) Byłoby może słuszniejsze zastosowanie wzoru o 24 atomach węgla, przez analogję do nitrocelulozy — $C_{24}\ H_{40-n}\ C_{20-n}\ (ONO_2)_n$, jednak ze względu na utarty już zwyczaj oznaczania wzoru nitroskrobi — $C_{12}\ H_{20-m}\ C_{10-m}\ (ONO_2)_m$, zachowano ten ostatni

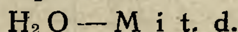
3-o, obszar między krzywą BB a CC, odpowiadający azotanom o 9,15% — 11,11% N,

wreszcie 4-o, obszar ponad krzywą CC oznaczający skrobię najniżej nitrowaną (poniżej 9,15% N). Obszar ten, ze względu na tworzenie się produktów wybitnie niejednorodnych (utlenienia i hydrolizy) — nie był bliżej badany.

Na wykresie oznaczono szereg prostych


H_2O — K,


H_2O — L,


H_2O — M i t. d.

odpowiadających stałym stosunkom $\frac{HNO_3}{H_2SO_4}$

Tak więc:

prosta H_2O—K odpowiada stosunkowi $\frac{H_2SO_4}{HNO_3} = \frac{4}{1}$

„ H_2O—L „ „ „ $\frac{3}{1}$

„ H_2O—M „ „ „ $\frac{2}{1}$

„ H_2O—N „ „ „ $\frac{1}{1}$

„ H_2O—O „ „ „ $\frac{0,5}{1}$

„ H_2O—P „ „ „ $\frac{0,33}{1}$

„ H_2O—R „ „ „ $\frac{0,25}{1}$

Posuwając się wzdłuż krzywych AA, BB i CC w prawo, t. j. w kierunku zwiększenia zawartości kwasu azotowego w mieszance nitracyjnej, widzimy lekkie wznoszenie się krzywych, oznaczające zwiększenie zdolności nitracyjnej mieszanek. Po przejściu przez pewne maksimum, krzywe opadają i przechodzą przez minima w punktach B', C' wpobliżu A', poczem znów podnoszą się przecinając linję mieszanek bez kwasu siarkowego.

Porównywając bieg krzywych AA, BB i CC z krzywemi znalezionemi w przypadku nitracji celulozy [46]) obserwujemy zupełną analogję w części AA', BB', CC'. Krzywe nitroskrobi różnią się obecnością punktów załamania A', B', i C', których krzywe nitrocelulozy nie posiadają.

[46]) *P. Pascal.* Explosifs, poudres, gaz de combat. 1925, str. 104.

Naśladując *Sapożnikowa* możemy również podać wykres trójkątny, licząc skład kwasu nitracyjnego w procentach cząsteczkowych — rys. 11.

Rys. 11.

Przebieg krzywej AA' odpowiadającej granicy obszaru najsilniej znitrowanej skrobi jest analogiczny do przebiegu takiej samej krzywej na wykresie *Sapożnikowa.* Krzywa ta składa się z dwóch odgałęzień AD i DA'. Jedno z nich (AD) przebiega koło prostej H_2O — S odpowiadającej stosunkowi cząsteczkowemu $H_2SO_4 : HNO_3 = 2,3 : 1$. Drugie — (DA') obok prostej HNO_3 — $H_2O . H_2SO_4$, odpowiadającej stałej wartości stusonku $H_2O : H_2SO_4 = 1 : 1$.

W myśl teorji *Sapożnikowa* (równanie 2) stosunek ten odpowiada optymalnym warunkom nitracji, ponieważ kwas azotowy pozostaje pod postacią bezwodną — HNO_3. Wszystkie mieszanki nitracyjne leżące ponad tą linją, a więc w rejonie trójkąta HNO_3 — H_2O — — $H_2O . H_2SO_4$, jako bardziej bogate w wodę, zawierają pewną ilość wodzianu $HNO_3 . H_2O$ a wskutek tego słabnie ich zdolność estryfikacyjna.

Co do biegu prostej H_2O — S odpowiadającej stosunkowi $H_2SO_4 : HNO_3 = 2,3 : 1$, do której zbliża się druga gałąź krzywej, to znow odnajdujemy wyjaśnienie w myśl teorji *Sapożnikowa.* Mie-

szanki zawarte między linją H_2O—S a prostą H_2SO_4 — H_2O są bogate w kwas siarkowy. Zmieniając stosunek $\frac{H_2SO_4}{HNO_3}$ przez zwiększenie ilości H_2SO_4 powodujemy tem samem częściową hydrolizę azotanu skrobi oraz tworzenie się siarczanu skrobi, a w następstwie — obniżenie liczby azotowej.

Zmniejszenie ilości H_2SO_4 osłabia hydrolizujące jego działanie i umożliwia osiągnięcie wyższej liczby azotowej.

Zwiększając stosunek $H_2SO_4 : HNO_3$ do 4 (prosta H_2O — T) dochodzimy do obszaru, w którym nitracja skrobi staje się już niemożliwą.

Analogiczne rozumowania odnoszą się do krzywych BB' i CC', odpowiadających skrobiom słabiej znitrowanym pod wpływem mieszanek bogatszych w wodę.

W przebiegu krzywych AA,' BB' i CC' znajdujemy więc zupełną analogję z obserwacjami *Sapożnikowa* dla nitrocelulozy.

Rozumowanie to jednak nie dotyczy dalszych odgałęzień A'' A'', B''B'' i C''C'', które stanowią jakby odrębne krzywe. Krzywe te leżą w obszarze ograniczonym linją H_2O — HNO_3 i prostą H_2O — Z odpowiadającą stosunkowi $H_2SO_4 : HNO_3 = 1 : 9$. Dotyczą więc mieszanek ubogich w kwas siarkowy. We wszystkich tych mieszankach skrobia rozpuszcza się częściowo lub całkowicie, przyczem rozpuszcza się silniej w miarę zbliżania do prostej HNO_3 — H_2O. Nie jest wykluczone, że ta okoliczność może być właśnie przyczyną rozbieżności między krzywemi badanemi, a krzywemi dla nitrocelulozy.

Rozpuszczanie się nitroskrobi w kwasie powoduje tworzenie się układu jednorodnego, złożonego tylko z fazy ciekłej. Możliwe, że reakcja przebiega w tych warunkach prędzej niż w układzie niejednorodnym, istniejącym przy zastosowaniu mieszanek o innym składzie. W układzie niejednorodnym kwas musi dyfundować do wnętrza ziaren skrobi, co może nastąpić z pewnem opóźnieniem, któremu nadto sprzyja duża łatwość pęcznienia skrobi.

Poza tem mała ilość kwasu siarkowego lub zupełny jego brak nie wywołuje lub wywołuje tylko w słabym stopniu reakcję hydrolizy, przebiegającą w kierunku odwrotnym do nitracji.

Zaobserwowano jednocześnie następujący przebieg nitracji skrobi mieszankami ubogiemi w kwas siarkowy. Początkowo skrobia rozpuszcza się w kwasie. Po upływie pewnego czasu, gdy stopień nitracji dojdzie do pewnej wielkości, nitroskrobia przestaje być rozpuszczalną w kwasie i wytrąca się, jako bezpostaciowy proszek.

Wykres trójkątny słuszniej byłoby odnieść do mieszanek ponitracyjnych. Nie zrobiono tego, ponieważ określenie składu mieszanek, w których skrobia uległa rozpuszczeniu, nastręczało trudności wyłuszczone już wcześniej.

Bieg krzywych zależności liczby azotowej od składu kwasu ponitracyjnego jest zresztą identyczny do podanego.

Z pozostałych własności do zanotowania jest rozpuszczalność w alkoholo-eterze, która zmienia się zależnie od zawartości azotu w nitroskrobi, przyczem, przy 8,0 — 12,8% N nitroskrobia jest całkowicie rozpuszczalna, przy zawartości azotu ponad 12,8% — rozpuszczalna tylko częściowo.

Lepkość rozmaitych próbek w roztworze acetonowym różni się bardzo nieznacznie, co nie pozwala na wysnucie jakichkolwiek wniosków.

Wszystkie badane nitroskrobie wykazały całkowitą rozpuszczalność w acetonie.

STRESZCZENIE.

Przeprowadzono szereg operacyj estryfikacji skrobi w celu otrzymania azotanu skrobi.

Do badań użyto skrobi ziemniaczanej.

Ustalono, że własności azotanów skrobi zależą od warunków estryfikacji.

Badania były podzielone na 2 grupy: w pierwszej przeprowadzano estryfikację przy użyciu kwasu azotowego; w drugiej zaś przy użyciu mieszaniny kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody.

I. W pierwszej grupie doświadczeń t. j. przy operacjach kwasem azotowym, zbadano:

a) *Wpływ stężenia kwasu azotowego*, przyczem ustalono, że zwiększenie stężenia kwasu azotowego powoduje zwiększenie zawartości azotu w azotanach skrobi oraz zwiększenie lepkości ich roztworów;

b) *Wpływ gotowań stabilizacyjnych*, przyczem ustalono, że gotowania stabilizacyjne przeprowadzone na azotanach skrobi powodują częściową denitrację, zmniejszenie wydajności i powiększenie rozpuszczalności w alkoholu etylowym;

c) *Wpływ ilości kwasu azotowego* w stosunku do użytej skrobi, przyczem ustalono, że liczba azotowa azotanów skrobi wzrasta w miarę zwiększenia ilości użytego kwasu azotowego;

d) *Wpływ temperatury estryfikacji,* przyczem stwierdzono, że podniesienie temperatury (poczynając od 0^0) wywołuje obniżenie liczby azotowej, zmniejszenie wydajności oraz lepkości. Jednocześnie powoduje wzrost rozpuszczalności w alkoholu. Prawdopodobna przyczyna leży w powstawaniu ubocznych reakcyj utlenienia, którym sprzyja wyższa temperatura;

e) *Wpływ czasu estryfikacji,* przyczem stwierdzono, że liczba azotowa azotanów skrobi wzrasta początkowo dość szybko, poczem szybkość ta maleje. W miarę zwiększenia czasu estryfikacji rozwijają się prawdopodobnie wspomniane wyżej reakcje uboczne powodujące zmniejszenie wydajności, liczby azotowej i lepkości, natomiast — zwiększenie rozpuszczalności w alkoholu etylowym;

f) *Wpływ sposobu wytrącania* azotanów skrobi z roztworów ich w kwasie azotowym, przyczem jako czynnika strącającego użyto wody albo kwasu siarkowego. W wyniku tych badań ustalono, że azotany skrobi wytrącane kwasem siarkowym wykazują mniejszą stałość chemiczną.

II. W drugiej grupie doświadczeń przeprowadzono szereg operacyj przy użyciu różnych *mieszanek nitracyjnych,* przyczem zbadano zależność własności azotanów skrobi od składu mieszanki nitracyjnej.

W wyniku badań ustalono, że maksymalny stopień zestryfikowania osiągnąć można przy użyciu mieszanek nitracyjnych, w których kwas siarkowy i woda występują w różnych ilościach pod względem molowym ewent. z pewną przewagą ilości kwasu siarkowego. Mieszanki te, wykazujące największą prężność par kwasu azotowego, posiadają największą zdolność estryfikacyjną — jak stwierdził to *Sapożnikow* dla estryfikacji celulozy.

W przypadku mieszanek ubogich w kwas siarkowy stwierdzono odstępstwo od teorji nitracji *Sapożnikowa* — bieg krzywych azotanów skrobi różni się w tym rejonie od biegu krzywych charakteryzujących azotany celulozy. Przyczyny odstępstwa leżą prawdopodobnie w zdolności skrobi do rozpuszczania się w tych mieszankach.

RECHERCHES SUR LES NITRATES DE FÉCULE I.

RÉSUMÉ.

On a déterminé les propriétes des nitrates de fécule en fonction des conditions de la nitration.

En traitant la fécule de pommes de terre au moyen de l'acide nitrique on obtient une solution colloïdale. Une addition d'eau ou d'acide sulfurique à cette solution permet de précipiter le nitrate de fécule, qu'on appelle souvant „la nitrofécule" ou „le nitroamidon".

L'augmentation de la concentration de l'acide nitrique employe augmente considérablement le degré de nitration de la fécule (le taux d'azote), ainsi que la viscosité des solutions acétoniques des produits de la nitration.

Une stabilisation au moyen d'une cuisson à l'eau pure provoque une dénitration partielle des nitrates de fécule et, par conséquent, augmente leur taux de substance soluble dans l'alcool éthylique et diminue le rendement total de la nitration.

L'augementation de la quantité d'acide nitrique utilisé dans l'opération augmente le taux d'azote, ce qui s'explique par une dilution plus faible de l'acide au cours de la nitration.

La vitesse de la nitration est la plus grande au commencement de la réaction. Après un laps de temps relativement court on arrive à un taux d'azote déterminé, qui ensuite ne crôit que trés lentement. Un prolongement de la durée de la nitration peut avoir pour résultat une diminution du taux d'azote, ainsi que du rendement et de la viscosité des solutions acétoniques. En même temps il augmente le taux de la substance soluble dans l'alcool éthylique. Ce fait peut être expliqué comme résultat de différentes réactions secondaires. On trouve le méme résultat lorsque la nitration a lieu à des températures élevés (20 — 30°).

Les nitrates de fécule précipités par l'acide sulfurique ont une stabilité chimique (résistance à la chaleur) inférieure que ceux qui ont été précipités par l'eau.

En traitant la fécule de pommes de terre avec des mélanges sulfo-nitriques on obtient également des nitrates de fécule. Le taux d'azote varie avec la variaton de la composition de l'acide. Si l'on exprime la composition des mélanges sulfo-nitriques au moyen d'un diagramme triangulaire (HNO_3, H_2SO_4, H_2O), les points qui correspondent à des taux d'azote indentiques donnent naissance à des courbes ayant sensiblement la même allure que celles que *M. Sapojnikoff* a trouvées pour les nitrates de cellulose. Le Maximum du taux d'azote s'obtient par l'action de mélanges dans lesquels le rapport moléculaire $\frac{H_2SO_4}{H_2O}$ est égal à l'unité. Ceux-ci donnent, d'après *M. Sapojnikoff*, le maximum

de tension de vapeur de HNO_3, ce qui s'explique par la présence de l'acide nitriques sous la forme de HNO_3 non hydraté.

Pour les mélanges pauvres en acide sulfurique, on observe une allure des courbes qui diffère notablement de l'allure observée pour les nitrates de cellulose. Cette différence peut être atribuée au fait que de tels mélanges ont la propriété de dissoudre la nitrofécule totalement ou partiellement.

CZĘŚĆ II.

OTRZYMYWANIE AZOTANÓW SKROBI ZE SKROBI ROZMAITEGO POCHODZENIA.

Celem dalszych dowiadczeń nad nitracją skrobi było porównawcze zbadanie azotanów, otrzymywanych ze skrobi rozmaitego pochodzenia oraz stwierdzenie, czy pewne zależności obserwowane w pracy poprzedniej [1]) względem azotanów skrobi ziemniaczanej, stosują się również do azotanów skrobi innego pochodzenia.

Jak wiadomo, różne rodzaje skrobi różnią się między sobą tak pod względem morfologicznym, jak i pod względem swych własności. Kształt i wielkość gałeczek skrobiowych są tak charakterystyczne dla poszczególnych rodzajów skrobi, że badania mikroskopowe preparatów skrobiowych stanowią doskonałą metodę rozpoznawania różnych gatunków skrobi. Jeśli pod uwagę weźmiemy tylko średnią wielkość gałeczek skrobiowych, to dla skrobi ziemniaczanej znajdujemy wartość 0,070 mm,

dla skrobi ryżowej znajdujemy wartość 0,005 mm,
dla skrobi kukurydzowej — wartość 0,020 mm [2]).

Różnice, jakie wykazują poszczególne gatunki skrobi, występują ponadto w szeregu własności, jak np. temperatura początku pęcznienia, temperatura całkowitego sklajstrowania, lepkość utworzonych kleików. Do jakich wielkości dochodzą te różnice widzimy z tablicy I, zaczerpniętej od *Samec'a* [3]).

---

[1]) J. *Hackel* i *T. Urbański*. Część I. Roczniki Chem. *12*, 276 (1932).

[2]) *Lunge-Berl*. Chemisch Technische Untersuchungsmethoden. Tom IV, str. 138, Berlin (1924).

[3]) *M. Samec*. Kolloidchemie der Stärke, str. 169, Dresden — Leipzig (1927)

Różnica własności poszczególnych gatunków skrobi jest spowodowana być może swoistym charakterem danego gatunku, bądź też różną zawartością ciał obcych.

Według teorji *Maquenne'a*[4]) skrobia składa się z dwu substancyj zasadniczych: amylozy i amylopektyny, z których tylko amylopektyna posiada własność barwienia się jodem i tworzenia kleików. Jakkolwiek teorja ta zyskała z biegiem lat wielu zwolenników, mimo to jednak do dziś nie zdołała zdobyć dostatecznych dowodów do wykazania heterogenicznej budowy skrobi. Badania *Samec'a*[5]) wykazały, że poszczególne gatunki skrobi wykazują różne zawartości amylopektyny, tak więc: zawartość amylopektyny w skrobi ziemniaczanej, tapiokowej i maranta wynosi około 83%, w pszennej 63%, w kukurydzowej 76%, w ryżowej 80%. Fakt ten, mający powodować — według zwolenników teorji amylopektynowej — różnice we własnościach skrobi, a zwłaszcza w lepkości, został jednak ostatnio w przypadku skrobi ziemniaczanej zaprzeczony przez *J. Janickiego*[6]). Co się zaś tyczy substancyj nieskrobiowych, to zwrócić należy przedewszystkiem uwagę na substancje nieorganiczne, stanowiące popiół, z ich nieodłącznym niejako przedstawicielem — kwasem fosforowym. Zawartość kwasu fosforowego w skrobi ziemniaczanej wynosi od 0,14% do 0,23% P_2O_5. Ponadto w skrobi znajdują się też substancje tłuszczowe, dające się wyekstrahować eterem.

Różnice, jakie wykazują poszczególne gatunki handlowe różnych skrobi, spowodowane być mogą również operacjami, mającemi na celu wydobycie gałeczek skrobi z rośliny i odpowiednie ich oczyszczenie. Sposoby bowiem wydobywania skrobi z rośliny różnią się, w zależności od rodzaju rośliny. Np. przy otrzymywaniu skrobi ryżowej stosuje się moczenie w 0,3 — 0,5%-ym ługu sodowym, przy skrobi kukurydzowej — dwutlenek siarki SO_2.

Na podstawie przytoczonych wyżej danych można było wysunąć przypuszczenie, że skrobie rozmaitego pochodzenia po nitracji dadzą produkty, które mogą różnić się też wzajemnie swemi własnościami.

Przypuszczenie to oparte może być również i na dotychczasowych danych w literaturze.

W literaturze znajdujemy mianowicie jedną wzmiankę, dotyczącą porównania własności nitroskrobi, otrzymanych z różnych ga-

---

[4]) *L. Maquenne* i *E. Roux*. Compt. rend. *140*, 1303 (1905) *142*, 124 (1906).
[5]) *Samec* i *Haerdtl*. Kolloidchem. Beibl. *12*, 283 (1920).
[6]) *J. Janicki*. Roczniki Chem. *12*, 381 (1932).

tunków skrobi. Wzmianka należy do *Berl'a* i *Büttler'a* [7]). Autorzy, sprawdzając metodę nitracji skrobi podaną przez *Hough'a*, nitrowali w jeden i ten sam sposób różne gatunki skrobi, a następnie badali własności otrzymanych produktów. Z badań *Berl'a* i *Büttler'a* (uwidocznionych m. in. na tablicy I pracy poprzedniej) wynika, że tak zawartość azotanu, rozpuszczalność w alkoholu etylowym, jak i punkt wybuchu różnią się przy poszczególnych próbkach.

Tablica I.

Rodzaj skrobi	Początek pęcznienia	Całkowite sklajstrowanie
Jęczmień	37,5°	62,5°
Zyto	45,0°	55,0°
Ziemniaki	46,2°	62,5°
Kukurydza	50,0°	62,5°
Pszenica	50,0°	67,5°
Ryż	53,7°	61,2°
Arrowroot (Marenta arund.) .	66,2°	70,0°

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Do badań użyto sześciu gatunków skrobi, a mianowicie:

skrobię ziemniaczaną w gatunku „Prima" (dostarczoną nam przez Spółkę Producentów Krochmalu w Warszawie),

skrobię kukurydzową
skrobię ryżową
skrobię pszenną
} z firmy L. Spiess i Syn,

skrobię rozpuszczalną Mercka,

skrobię tapiokową z firmy Eimer i Armend, New York, (dostarczoną nam przez p. inż. *E. Bergera)*.

Z wyjątkiem skrobi rozpuszczalnej wszystkie gatunki były mniej lub więcej oczyszczonemi produktami handlowemi. Ponieważ dokładne oczyszczenie skrobi wymaga stosowania temperatur do 130° i pracy pod ciśnieniem [8]), co prawdopodobnie nie pozostaje bez wpływu na

---

[7]) *E. Berl* i *R. Büttler*. Z ges. Schiess-Sprengstoffw. 5, 32 (1910).
[8]) *Pringsheim*. Die Polysaccharide. str. 181. Berlin (1931).

własności skrobi, słuszniejszem się nam wydało pominięcie wszelkiego oczyszczania dodatkowego.

Wszystkie zastosowane gatunki skrobi analizowano, wyniki analiz uwidocznione w tablicy II wykazują, że są one mniej więcej jednego stopnia czystości. Przed nitracją próbki skrobi suszono, a po obniżeniu zawartości wilgoci do 0,15% przechowywano w szczelnych naczyniach.

T a b l i c a II.

	Skrobia kukurydz.	Skrobia ryżowa	Skrobia pszenna	Skrobia tapiokowa	Skrobia rozpuszcz.	Skrobia ziemniaczana „Prima"
Wilgoć . . .	0,12%	0,11%	0,11%	0,13%	0,15%	0,13%
Tłuszcz . . . (przez ekstrakcję eterem)	0,17%	0,13%	0,20%	0,12%	0,02%	0,21%
Popiół	0,13%	0,45%	0,45%	0,11%	0,21%	0,53%
Azot . . . . (wg. Kieldahla)	0,26%	0,35%	0,19%	0,00%	0,10%	0,32%
Chlor	niema	niema	niema	niema	niema	niema
Kwasowość . .	2,5cm³*)	0.0 cm³	4,8 cm³	0,4 cm³	4,8 cm³	3,2 cm³

*) $\frac{n}{10}$ Na OH na 100 g skrobi

Nitrację skrobi przeprowadzano mieszankami nitrującemi lub kwasem azotowym.

Skład mieszanek nitrujących był dobrany tak, by uzyskać punkty w różnych miejscach wykresu trójkątnego; użyto zatem dwu mieszanek o przewadze kwasu siarkowego, dwu o przewadze kwasu azotowego i dwu o równych ilościach kwasu siarkowego i azotowego.

Tablica III przedstawia składy poszczególnych mieszanek nitrujących, jakoteż konwencjonalnie przyjęte znaki, odpowiadające danym mieszankom.

Nitracje przeprowadzano według metody stosowanej i opisanej w części pierwszej pracy, zatem:

czas nitracji wynosił 1 godz.,
temperatura nitracji 10° C,
stosunek skrobi do mieszanki nitrującej — 1 : 50.

Po skończonej nitracji nitroskrobię oddzielano od mieszanki ponitracyjnej, płókano kilkakrotnie zimną wodą a następnie stabilizowano, stosując cztery gotowania wodą czystą, po dwie godziny każde, Po wysuszeniu w 40⁰ badano poszczególne próbki oznaczając: zawar-

Tablica III.

Znak mieszanki nitr.	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	Znak konwencjonalny miesz. nitruj.
I.	63,20%	20,25%	16,55%	16,55 $\frac{3,12}{1}$
II.	65,68%	23,15%	11,17%	11,17 $\frac{2,83}{1}$
III.	50,60%	45,17%	4,23%	4,23 $\frac{1,12}{1}$
IV.	45,69%	43,81%	10,50%	10,50 $\frac{1,07}{1}$
V.	25,38%	70,61%	4,01%	4,01 $\frac{0,36}{1}$
VI.	24,08%	65,56%	10,36%	10,36 $\frac{0,36}{1}$
VII.	—	98,77%	1,23%	—

tość azotu, lepkość, rozpuszczalność w alkoholu etylowym, w mieszaninie alkoholu i eteru, oraz w acetonie. Każdy rodzaj skrobi nitrowano kolejno mieszankami od I do VII, osiągając w ten sposób wartości porównawcze dla wszystkich gatunków skrobi i dla wszystkich mieszanek.

Tablice IV, V, VI, VII, VIII i IX podają wyniki analiz otrzymanych nitroskrobi.

Porównywając wyniki zebrane w tablicach widzimy, że nitroskrobie otrzymane przez nitrację skrobi rozmaitego pochodzenia wykazują tylko bardzo nieznaczne różnice swych własności.

Zawartość azotu utrzymuje się — praktycznie biorąc — na tym samym poziomie u wszystkich gatunków nitroskrobi. W żadnym z badanych rodzajów skrobi nie widać tendencji do łatwiejszej lub trudniejszej nitracji. Ta sama mieszanka nitracyjna działa jednakowo na wszystkie skrobie bez względu na ich pochodzenie, jakoteż na wielkość i kształt gałeczek. Fakt, że wszystkie rodzaje nitroskrobi, otrzymane działaniem jednej mieszanki nitrującej, wykazują

Tablica IV.

Skrobia kukurydzowa					
Znak miesz. nitr.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl.	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	151,1%	11,43%	94,63%	100,00%	100,0%
II.	155,3%	13,02%	0,14%	93,05%	100,0%
III.	159,1%	13,34%	0,12%	83,22%	100,0%
IV.	155,2%	12,99%	0,12%	95,50%	100,0%
V.	153,1%	12,77%	0,18%	97,52%	100,0%
VI.	147,1%	12,10%	—	100,00%	100,0%
VII.	130,6%	13,43%	0,34%	93,30%	100.0%

Tablica V.

Skrobia ryżowa					
Znak miesz. nitr.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl.	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	148,2%	11,40%	97,56%	100,00%	100,0%
II.	151.6%	12,99%	1,18%	98,32%	100,0%
III.	156,3%	13,30%	1,50%	96,31%	100,0%
IV.	151,7%	12,92%	1,20%	98,27%	100,0%
V.	150,1%	12,83%	1,30%	95,13%	100,0%
VI.	147,0%	12,11%	21,44%	99,15%	100,0%
VII.	130,0%	13,36%	1,90%	89,41%	100,0%

Tablica VI.

Skrobia pszenna					
Znak miesz. nitr.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	150,7%	11,42%	94,82%	96,70%	100,0%
II.	152,5%	13,01%	1,28%	93,98%	100,0%
III.	156,4%	13,35%	1,08%	91,72%	100,0%
IV.	148,1%	12,91%	1,24%	94,66%	100,0%
V.	145,7%	12,79%	1,54%	92,22%	100,0%
VI.	139,3%	11,90%	22,04%	98,16%	100,0%
VII.	131,6%	13,20%	2,06%	90,07%	100,0%

Tablica VII.

Skrobia tapiokowa					
Znak miesz. nitrac.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl.	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	146,6%	11,55%	93,68%	96,23%	100,0%
II.	153,2%	12,97%	1,12%	96,50%	100,0%
III.	159,9%	13,32%	0,92%	92,63%	100,0%
IV.	154,7%	12,96%	1,04%	94,13%	100,0%
V.	154,0%	12,85%	1,17%	91,70%	100,0%
VI.	150,1%	12,12%	25,54%	97,82%	100,0%
VII.	133,1%	13,36%	1,60%	89,61%	100,0%

Tablica VIII.

Skrobia rozpuszczalna					
Znak miesz. nitr.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl.	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	152,5%	11,40%	93,88%	95,61%	100,0%
II.	157,3%	13,04%	0,76%	93,20%	100,0%
III.	159,2%	13,27%	0,48%	94,54%	100,0%
IV.	155,8%	12,79%	—	96,78%	100,0%
V.	152,6%	12,79%	0,24%	98,22%	100,0%
VI.	151,9%	12,08%	31,62%	98,17%	100,0%
VII.	150,8%	13,31%	2,14%	94,63%	100,0%

Tablica IX.

Skrobia ziemniaczana „Prima"					
Znak miesz. nitr.	Wydajność	Zawartość azotu	Rozpuszczalność		
			Alkohol etyl.	Alkoholo-eter.	Aceton
I.	148,3%	11,52%	94,14%	96,38%	100,0%
II.	156,5%	13,05%	0,78%	95,56%	100,0%
III.	157,2%	13,33%	0,82%	92,40%	100,0%
IV.	155,2%	12,97%	0,64%	95,10%	100,0%
V.	154,3%	12,81%	0,80%	96,44%	100,0%
VI.	153,4%	12,01%	20,82%	97,96%	100,0%
VII.	129,7%	13,33%	2,98%	94,84%	100,0%

mniej więcej tę samą zawartość azotu jest dowodem, że proces estryfikacji zachodzi dokładnie w identyczny sposób we wszystkich rodzajach skrobi i że kwas nitrujący dostaje się z dostateczną szybkością nawet do największych gałeczek skrobi.

Przy poszczególnych mieszankach (II, IV, V) nitracyjnych maksymalna różnica w zawartości azotu nie przekracza 0,09⁰/o N, co stanowi zwykły błąd doświadczalny.

Nawet w przypadku zastosowania mieszanki VI i VII, gdy różnica maksymalna dosięga 0,22—0,23⁰/o N, nie możemy wytłumaczyć jej powstania wpływem różnicy pochodzenia skrobi. Jeden i ten sam rodzaj skrobi nie daje liczb regularnie wyższych lub niższych, lecz wahania są zupełnie różnoimienne. Stąd więc wnioskujemy, że nawet różnice 0,20⁰/o N pochodzą z błędu doświadczenia i ewent. drobnych różnic w czystości poszczególnych rodzajów skrobi. Nie zgadza się to z wynikami *Berl'a* i *Büttler'a*[9]), którzy stosując stale tę samą metodę pracy znaleźli dla poszczególnych rodzajów skrobi różnice w zawartości azotu sięgające do 0,60⁰/o N.

Niezależność zawartości azotu od rodzaju nitrowanej skrobi została stwierdzona przez nas zupełnie wyraźnie, tembardziej, że do badań użyto kilku mieszanek o składach bardzo różniących się wzajemnie.

Ponadto przy sposobności stwierdziliśmy też we wszystkich przypadkach zgodność z poprzednio przez nas ustalonemi zależnościami między zawartością azotu w nitroskrobi a składem mieszanki nitracyjnej. We wszystkich badanych nitroskrobiach zawartość azotu zależy ściśle od składu mieszanki, użytej do ich otrzymywania — a krzywe wykresu trójkątnego, ustalone poprzednio dla skrobi ziemniaczanej „Superior", stosują się zupełnie dobrze do innych gatunków skrobi.

Zastrzec tu należy, że posługiwaliśmy się preparatami skrobiowemi względnie czystemi, i być może w przypadku użycia mniej czystych skrobi stosunki te ulec mogą zmianie. Nie jest wykluczone, że w tem właśnie należy dopatrywać się rozbieżności między wynikami *Berl'a i Büttler'a* a naszemi.

Stałość. Wszystkie nitroskrobie otrzymane mieszankami nitrującemi II—VI okazały się mało stałemi, prawie natychmiast rozkładającemi się przy ogrzewaniu w temperaturze 134,5⁰. Nitroskrobie

---

[9]) loc. cit.

otrzymywane działaniem mieszanki I i VII wykazały znacznie lepszą stałość chemiczną.

W przypadku nitroskrobi otrzymanych działaniem mieszanki nitrującej I tłumaczy się to łatwo małą zawartością azotu (11,42—11,55% N). Co się tyczy nitroskrobi otrzymanych działaniem mieszanki nitrującej VII, a wykazujących ponad 13,2% azotu, to położyć to można na karb dodatniego wpływu wytrącania wodą roztworów skrobi w kwasie azotowym, który to sposób stosowany był właśnie przy nitracjach kwasem azotowym (VII).

Stałość nitroskrobi otrzymanych mieszankami II—VI, aczkolwiek bardzo mała, nie jest jednak identyczna we wszystkich przypadkach. Pewne rodzaje nitroskrobi wykazują nieco lepszą stałość chemiczną niż inne. Tak więc, nitroskrobie otrzymane ze skrobi ryżowej, kukurydzowej i tapiokowej są nieco stalsze od pozostałych. Nie można tego tłumaczyć wpływem zanieczyszczeń obecnych w skrobi przed nitracją, gdyż wyniki analizy skrobi (tablica II) wykazują, że zawartość zanieczyszczeń w tych skrobiach nie jest bynajmniej najmniejsza, lecz utrzymuje się na tym samym poziomie, co i w innych skrobiach.

Rozpuszczalność. Jak zauważyliśmy w pracy poprzedniej, rozpuszczalność nitroskrobi (przy tych samych warunkach nitracji i stabilizacji) zależy od zawartości azotu w nitroskrobi. Nitroskrobia o zawartości azotu poniżej 12,80% N wykazuje prawie całkowitą rozpuszczalność w alkoholo-eterze. W miarę wzrostu zawartości azotu rozpuszczalność nitroskrobi zmniejsza się. Wyniki badań rozpuszczalności skrobi otrzymanych z różnych rodzajów skrobi, potwierdzają poprzednie spostrzeżenia. Wszystkie badane obecnie nitroskrobie wykazują wysoki stopień rozpuszczalności w alkoholo-eterze, a pomiędzy poszczególnemi nitroskrobiami nie zarysowuje się w tym względzie żadna różnica.

Co się tyczy rozpuszczalności w alkoholu etylowym, to badania poprzednie wykazały, że nitroskrobie o zawartości azotu około 11,0% N są całkowicie rozpuszczalne w tym rozpuszczalniku; przy wyżej nitrowanych produktach rozpuszczalność gwałtownie spada. To samo zjawisko spotykamy i w obecnej pracy. Nitroskrobie otrzymane działaniem mieszanki nitrującej I, w których zawartość azotu wynosi około 11,5%, ujawniają wysoką rozpuszczalność w alkoholu etylowym; bogatsze w azot (otrzymane działaniem mieszanki VI) wykazują już znacznie mniejszą rozpuszczalność; pozostałe zaś nitroskrobie o wysokiej zawartości azotu są już tylko w nieznacznym stopniu

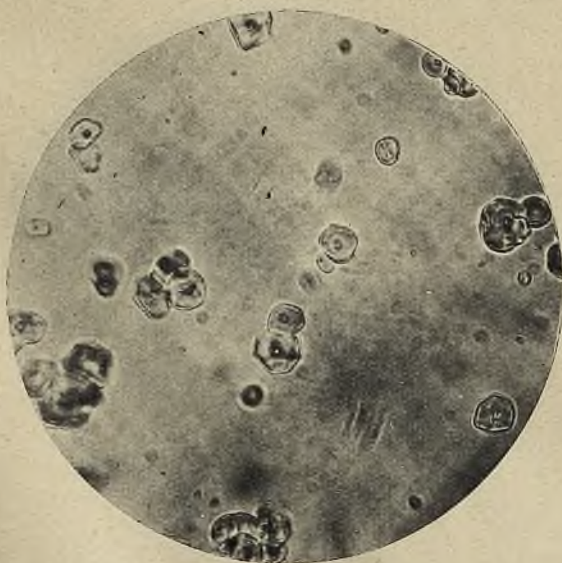
rozpuszczalne w alkoholu. Jakkolwiek porównanie rozpuszczalności poszczególnych gatunków skrobi nie wykazuje wyraźnych różnic, to jednak nitroskrobia, otrzymana z nitracji skrobi kukurydzowej wydaje się najmniej rozpuszczalną.

Wszystkie badane próbki są całkowicie rozpuszczalne w acetonie.

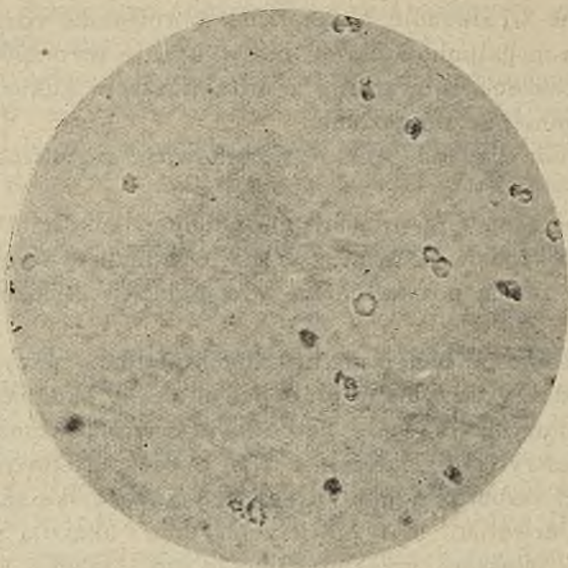
Równocześnie przeprowadzono badanie lepkości 1%-wych roztworów nitroskrobi w acetonie. Wyniki jednak tu osiągnięte są tak niejednolite, że nie pozwalają na wyciągnięcie jakichkolwiek wniosków.

Niezależnie od badań analitycznych poddano wszystkie rodzaje skrobi i produkty otrzymane przez ich nitrację badaniom mikroskopowym. Badania te wykazały, że pod wpływem mieszanki nitracyjnej i procesów estryfikacji gałeczki skrobi podlegają silnemu uszkodzeniu. Gałeczki skrobi poddane nitracji częściowo tylko zachowują swą strukturę pierwotną; na powierzchni ich ukazują się pęknięcia i szczeliny. Niektóre szczeliny sięgają tak głęboko, że powodują rozłupanie się gałeczek.

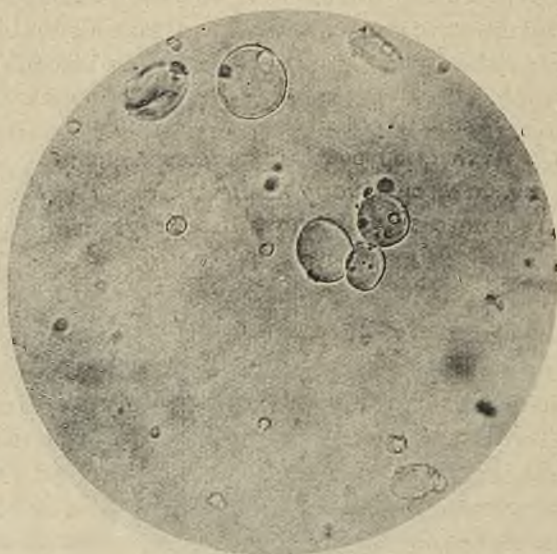
W nitroskrobi badanej pod mikroskopem nie widzimy już uwarstwień ani wyraźnie zarysowanego jądra — obrazów tak charakterystycznych dla skrobi nienitrowanej. W świetle spolaryzowanem, przy skrzyżowanych nikolach, nitroskrobia jest *prawie niewidoczna.*



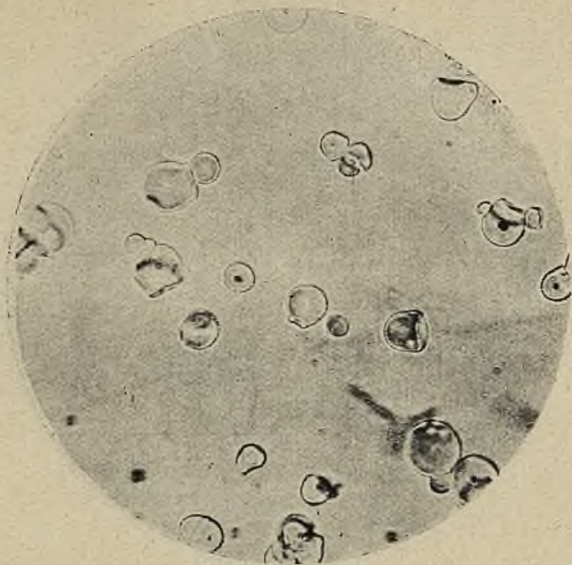
Fotografja 1. Skrobia kukurydzowa.



Fotografja 2. Skrobia ryżowa.



Fotografja 3. Skrobia pszenna.



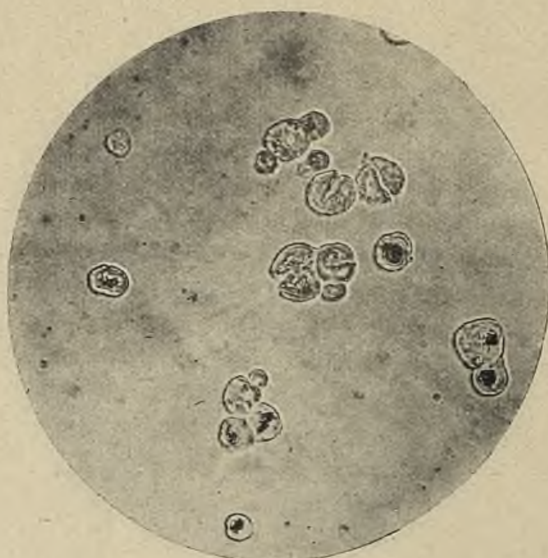
Fotografja 4. Skrobia tapiokowa.



Fotografja 5. Skrobia rozpuszczalna.



Fotografja 6. Skrobia ziemniaczana „Prima".



Fotografja 7. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi kukurydzowej.



Fotografja 8. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi ryżowej.



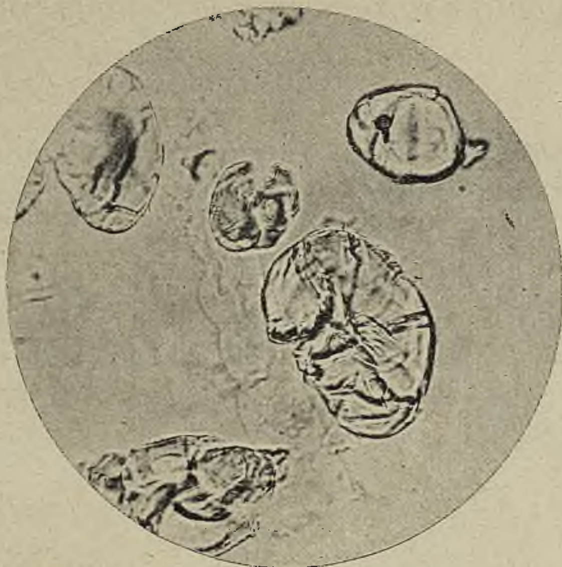
Fotografja 9. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi pszennej.



Fotografja 10. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi tapiokowej.



Fotografja 11. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi rozpuszczalnej.

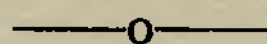


Fotografja 12. Nitroskrobia otrzymana ze skrobi ziemniaczanej „Prima".

STRESZCZENIE.

Przeprowadzono szereg nitracyj różnych rodzajów skrobi, a mianowicie kukurydzowej, pszennej, ryżowej, tapiokowej, ziemniaczanej i rozpuszczalnej zapomocą mieszanek nitracyjnych o rozmaitym składzie, przyczem spostrzeżono, że przy zachowaniu identycznych warunków pracy, niema widocznej różnicy między własnościami azotanów skrobi otrzymanych ze skrobi rozmaitego pochodzenia. W szczególności zawartość azotu i rozpuszczalność utrzymuje się na jednakowym poziomie we wszystkich zbadanych rodzajach nitroskrobi.

Poza tem stwierdzono zależność zawartości azotu w nitroskrobi od składu mieszanki nitrującej, przyczem w zupełności potwierdzone zostały dotychczasowe obserwacje autorów pracy niniejszej, dokonane wcześniej na skrobi ziemniaczanej.



W tem miejscu korzystamy ze sposobności aby wyrazić serdeczne podziękowanie *p. dyrektorowi M. Porowskiemu i p. inż. J. Pągowskiemu* ze „Spółki Producentów Krochmalu" w Warszawie za łaskawie dostarczone nam próbki skrobi ziemniaczanej, jak również p. inż. *E. Bergerowi* za oddanie nam do dyspozycji próbki skrobi tapiokowej.

RECHERCHES SUR LES NITRATES DE FÉCULE II.

RESUMÉ.

On a executé la nitration de fécule de différentes origines, notamment de la fécule de maïs, du blé, du ris, du tapioca, de la pomme de terre et de l'amidon soluble, en appliquant les mélanges sulfo-nitriques de différentes compositions.

Ces essais ont conduit à la conclusion qu'il n'y a pas de différence marquée entre les nitrates de fécule obtenue par la nitration de fécule des diffêrentes origines, surtout au point de vue du taux d'azote. Ce fait est en contradiction avec les résultats qui fûrent obtenues par *M. M. Berl* et *Büttler.*

1828. DRUKARNIA GOSPODARCZA, WARSZAWA, WSPÓLNA 54. TELEFON 8-84-12.